

SÉRIE A 908

N^o D'ORDRE :

1726

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. René AUDUBERT

Préparateur à la Sorbonne

Chargé du Cours pratique de Physique industrielle
au Conservatoire National des Arts et Métiers

1^{re} THÈSE. — ACTIONS DE LA LUMIÈRE SUR LES SUSPENSIONS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1^{er} juin 1922 devant la Commission d'examen

MM. P. JANET *Président.*

JEAN PERRIN
M. GUICHARD } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1922

SÉRIE A 908

N^o D'ORDRE :

1726

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. René AUDUBERT

Préparateur à la Sorbonne

Chargé du Cours pratique de Physique industrielle
au Conservatoire National des Arts et Métiers

1^{re} THÈSE. — ACTIONS DE LA LUMIÈRE SUR LES SUSPENSIONS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 5 juin 1922 devant la Commission d'examen

MM. P. JANET..... *Président.*

JEAN PERRIN.... } *Examineurs.*
M. GUICHARD... }



PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1922

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Prof...* Physiologie végétale.
Doyen honoraire.... P. APPELL.

Profess. honoraires.. } P. PUISEUX.
 VÉLAIN.
 BOUSSINESQ
 BOUTY.

	E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure
	G. BONNIER.....	Botanique.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimental
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Electrotechnique générale.
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécan. céleste.
	HAUG.....	Géologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie générale.
	G. BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie minérale.
	EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Anatomie et physiologie comparées.
	ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Mécanique rationnelle.
<i>Professeurs</i>	CL. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
	GENTIL.....	Géographie physique.
	VESSIOT.....	Théorie des groupes et calc. des variétés
	COTTON.....	Physique générale.
	DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie
	C FABRY.....	Physique.
	CHARLES PEREZ.....	Zoologie
	LÉON BERTRAND.....	Géologie appliquée et géologie régionale
	DANGEARD.....	Botanique (Enseignement P. C. N.).
	LESPIEAU.....	Théories chimiques.
	LEDUC.....	Physique théorique et phys. céleste.
	MONTEL.....	Mathématiques générales.
	MAURAIN.....	Physique du Globe.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste
	RABAUD.....	Biologie expérimentale.
	PORTIER.....	Physiologie.
	BLAISE.....	Chimie organique.
	PÉCHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	AUGER.....	Chimie analytique.
	M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
	GUILLET.....	Physique.
<i>Secrétaire</i>	D. TOMBECK	

A MESSIEURS

P. JANET

MEMBRE DE L'INSTITUT
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES

et

JEAN PERRIN

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES

Hommage respectueux et reconnaissant.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ACTIONS DE LA LUMIÈRE SUR LES SUSPENSIONS

Par RENÉ AUDUBERT.

INTRODUCTION

Ces recherches ont été entreprises à la suite d'observations accidentelles faites sur des suspensions de mastic et de gomme gutte placées dans le voisinage d'une source lumineuse. Ces suspensions où les grains avaient des diamètres variant de 2 à 15 μ flocluaient en vingt-quatre heures environ. La sédimentation se produisait toujours sur le côté le plus éclairé ; une observation plus attentive montra que la température n'intervenait pas ou du moins qu'indépendamment la lumière agissait sur la précipitation : la vitesse de sédimentation étant différente à la lumière ou à l'obscurité.

QUINCKE ⁽¹⁾ avait déjà remarqué que certains colloïdes se comportent différemment quand on expose à la lumière les vases qui les contiennent : les uns ont tendance à se précipiter sur la paroi exposée à la lumière, les autres au contraire sur la paroi qui est la moins éclairée. Il semble donc qu'il y ait une phototropie positive et une phototropie négative.

EHRENHAFT ⁽²⁾ a vérifié ce fait à l'ultramicroscope pour un certain nombre de colloïdes (Au, Se, Ag).

J'ai cru intéressant d'étudier systématiquement ces phénomènes. Intuitivement, il m'a paru que la lumière pouvait

(1) QUINCKE. *Chem. News*, t. LXXXIV, 1901.

(2) EHRENHAFT. *Phy. Zeits.*, t. XV, pp. 608-611.

agir directement sur la cohésion et en modifier la valeur. Il est vraisemblable, en effet, que ce sont les électrons périphériques des atomes qui déterminent la cohésion (ou l'affinité qui n'en est peut-être pas essentiellement différente); or, ce sont aussi ces électrons qui produisent les phénomènes d'absorption ou d'émission. Il n'y a donc rien d'illogique à supposer qu'un rayonnement d'une fréquence voisine des radiations visibles modifie le régime stationnaire d'un ou plusieurs des électrons qui déterminent la cohésion (ou l'affinité). Dans le cas de l'affinité, les réactions photochimiques constitueraient un argument en faveur de cette hypothèse. Si la lumière peut agir sur les phénomènes chimiques, elle peut probablement aussi intervenir sur un phénomène physique comme la cohésion et modifier l'intensité des forces mises en jeu. Du reste, il est vraisemblable qu'à l'échelle atomique, les phénomènes physiques et les phénomènes chimiques sont difficilement différenciables : ils constituent simplement deux apparences d'une même réalité. Dans une synthèse très générale, M. J. Perrin ⁽¹⁾ a montré que peut-être c'est la lumière, dans son acception la plus générale, qui produit les réactions chimiques; en étendant son postulat, il a montré que l'on pouvait y rattacher aussi des phénomènes « physiques » tels que les changements d'état (vaporisation, cristallisation, fusion...), il est enfin arrivé en étudiant la phosphorescence à supposer que la lumière intervenait dans les réactions intérieures à l'atome, où plusieurs états stationnaires stables seraient possibles, en provoquant le passage d'un de ces états à un autre.

Ces considérations m'ont encouragé à supposer que la lumière pouvait modifier l'énergie superficielle; j'ai alors, avant d'entreprendre l'étude systématique de la précipitation des suspensions sous l'action de la lumière, essayé de mettre en évidence directement une action de la lumière sur la ten-

(1) Jean PERRIN. *Ann. de Phys*, t. XI, 1919.

sion superficielle. Pour cela, j'ai effectué des mesures de tension superficielle sur certains liquides présentant des bandes d'absorption ou sur des liquides fluorescents soumis à différents rayonnements. Aucune modification ne fut observée. Des mesures de viscosité et de conductivité effectuées dans les mêmes conditions ne donnèrent non plus aucun résultat ⁽¹⁾.

Bien que n'ayant pas eu la bonne fortune de profiter de l'enseignement de M. Jean Perrin, ses travaux ont été pour moi un guide très précieux auquel je dois beaucoup.

C'est avec plaisir que j'exprime à M. Paul Janet mes sentiments reconnaissants pour la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée.

⁽¹⁾ Les résultats obtenus par P. HODGE (*The phys. Review*, t. XXVIII et XXIX, pp. 25-44, 1909) et par H. SOULAN (*C. R.*, t. CLXXII, p. 581, 1921) sur la conductibilité de solutions fluorescentes rentrent dans le cadre des phénomènes photochimiques.

the English Nation, from the first settlement of the
first colony in the year 1607, to the present time.
The first colony was settled in the year 1607, and
the first settlement was made in the year 1607.
The first settlement was made in the year 1607, and
the first settlement was made in the year 1607.

The first settlement was made in the year 1607, and
the first settlement was made in the year 1607.
The first settlement was made in the year 1607, and
the first settlement was made in the year 1607.

The first settlement was made in the year 1607, and
the first settlement was made in the year 1607.
The first settlement was made in the year 1607, and
the first settlement was made in the year 1607.

The first settlement was made in the year 1607, and
the first settlement was made in the year 1607.
The first settlement was made in the year 1607, and
the first settlement was made in the year 1607.

The first settlement was made in the year 1607, and
the first settlement was made in the year 1607.
The first settlement was made in the year 1607, and
the first settlement was made in the year 1607.

The first settlement was made in the year 1607, and
the first settlement was made in the year 1607.
The first settlement was made in the year 1607, and
the first settlement was made in the year 1607.

PREMIÈRE PARTIE

ACTIONS DE LA LUMIÈRE SUR LES SUSPENSIONS DE SOUFRE

I. — Les suspensions de soufre.

1. *Choix d'une suspension.* — Pour étudier facilement la précipitation d'une suspension, il est désirable que certaines propriétés varient beaucoup pendant la précipitation ; il faut en outre que cette dernière ne soit pas trop rapide afin que la détermination des variations des propriétés considérées puisse se faire commodément. A ce double point de vue, les suspensions de soufre conviennent particulièrement.

Quand on précipite le soufre d'une solution d'hyposulfite de soude par un acide, on obtient un liquide trouble, d'abord rouge par transparence, mais qui ne tarde pas après une évolution dont le temps varie avec les concentrations des réactifs employés, à absorber beaucoup moins les petites longueurs d'onde que les grandes : vu par transparence ce liquide est bleu et enfin violet ; puis il sédimente et le dépôt de soufre amorphe ainsi recueilli cristallise à la longue.

Cette variation des propriétés optiques est liée surtout à la variation de grosseur des particules en suspension. On a montré en effet ⁽¹⁾ par des études systématiques qu'à concentration constante, l'absorption des milieux troubles dépendait de la grosseur des grains en suspension. Des suspensions de mastic et de gomme-gutte constituées par des particules de dimensions petites vis-à-vis de la longueur d'onde incidente, diffusent par diffraction surtout les petites longueurs d'onde, vues par transparence, de telles suspensions paraissent

(1) CHÈNEVEAU et AUDUBERT. *Ann. de Phys.*, juin 1920.

sent rouges ; au contraire, pour une même concentration granulaire, des suspensions de gomme-gutte et de mastic constituées par des sphérules de diamètre plus grand que la longueur d'onde incidente diffusent plus facilement les radiations de grandes longueurs d'onde ⁽¹⁾, par transparence de tels milieux paraissent bleus. Indépendamment de l'influence possible de la concentration, il y a donc tout lieu de supposer que la variation dans l'absorption optique de suspensions de soufre pendant leur évolution est due principalement à la variation de grosseur des particules en suspension. La variation importante des propriétés optiques du soufre en suspension en fait donc une suspension excellente ; en outre, la période d'évolution peut être modifiée à volonté, elle peut durer plusieurs jours, ce qui est plus que suffisant.

J'ai surtout utilisé du soufre obtenu par voie physique car pour le soufre obtenu par précipitation chimique, il eut été difficile d'être assuré que la lumière n'agissait pas sur la réaction chimique ⁽²⁾. On réalise aisément des suspensions de soufre par voie physique en utilisant le procédé général de préparation des suspensions qui est employé lorsqu'on veut obtenir des suspensions de gomme-gutte ou de mastic.

2. *Préparation.* — On obtient généralement un milieu trouble dans les mélanges formés de trois corps A, B, C, tels que A soit très soluble dans B et C alors que B et C sont insolubles l'un dans l'autre.

(¹) Dans ce cas, la formule de Lord Rayleigh $\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{A}{\lambda^n}}$ ne s'applique pas et doit être remplacée par la formule $\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{B}{\lambda^n}}$ (BOUTARIC. *Thèse*, 1918), où n peut être positif ou négatif (CHÉNEVEAU et R. AUDUBERT. *C. R.*, t. CLXVIII, p. 766, 1919).

(²) On obtient, au reste, avec une suspension de soufre obtenue par voie chimique des résultats identiques.

Par exemple :

B	A	C
—	—	—
Eau	Alcool	Ether
—	—	Chloroforme
—	—	Toluène
—	—	Acide thymique
—	—	Phtalcine du phénol.

Dans cette même catégorie, rentrent les mélanges tels que :

B	A	C
—	—	—
Eau	Alcool	Colophane
—	—	Mastic
—	—	Gomme-gutte
—	—	Soufre
—	Acétone	— (1)

Ce procédé permet d'obtenir des suspensions de soufre ; le soufre est en effet soluble dans l'acétone et dans l'alcool. Pour obtenir une suspension de soufre, il suffira donc de dissoudre du soufre dans l'un quelconque de ces deux solvants et d'ajouter de l'eau.

Avant d'expliquer en détail les propriétés particulières des suspensions de soufre, il est utile de rappeler quelques propriétés générales des milieux dispersés.

3. *Conditions de stabilité des milieux dispersés.* — La

(1) Plus généralement, on peut même obtenir un milieu trouble avec un corps C soluble à la fois dans deux solvants A et B miscibles en toutes proportions, lorsque les solubilités de C dans A et dans B sont très différentes.

La naphthaline étant faiblement soluble dans l'alcool et très soluble dans la benzine, j'ai pu obtenir une suspension de cette substance, soit en ajoutant un peu d'alcool à une solution de naphthaline dans le benzène soit en ajoutant de la benzine pure à une solution alcoolique de naphthaline. Cette suspension n'est pas stable, elle disparaît au bout de quelques heures, les grains se dissolvent totalement dans le mélange benzène-alcool. En outre le précipité ne se produit que pour une proportion convenable des deux solvants. De toute manière, un excès du solvant précipitant redissout le précipité.

théorie générale des systèmes hétérogènes dans lesquels interviennent les actions capillaires (solutions colloïdales, émulsions, suspensions) fondée sur une règle des phases généralisée n'est même pas encore esquissée. Seul Willard Gibbs a indiqué dans ses mémoires sur l'équilibre en système hétérogène que, en plus des variables considérées dans la règle des phases on doit aussi tenir compte des surfaces de contact mutuel des phases. Gibbs est ainsi arrivé à montrer, comme une nécessité thermodynamique, qu'une substance ayant la propriété d'abaisser la tension à la surface de séparation de deux phases doit exister à une concentration plus élevée dans la couche superficielle qu'au sein de la solution.

En dehors de ces études, on sait à l'heure actuelle d'une manière certaine que l'équilibre d'un système dispersé est le résultat de deux effets antagonistes ⁽¹⁾. D'une part, les forces de cohésion à la surface de séparation des deux phases tendent à rendre minimum cette surface, c'est-à-dire sont une cause d'instabilité : sous leur influence, les particules dont est constitué le système dispersé ont tendance à s'agglomérer les unes aux autres ; d'autre part, les forces électriques (si les particules sont chargées) sont une cause de disgrégation ou de dislocation ; elles constituent un facteur de stabilité. Sous l'action de ces deux facteurs antagonistes les grains prennent un équilibre auquel correspond une valeur déterminée de leur diamètre. L'addition d'une substance étrangère peut modifier soit la tension superficielle soit l'état électrique des grains, et dans les deux cas fait varier le diamètre d'équilibre.

En gros, ces considérations peuvent s'étendre à des suspensions quelconques, à des émulsions ou à des solutions colloïdales. On pourrait ainsi s'expliquer pourquoi certains électrolytes font exception aux règles de l'électrisation de

(1) Jean PERRIN. *Jour. Chim. Phys.*, 1905, pp. 93 et 109.

contact formulées par M. J. PERRIN. Si ces règles peuvent prévoir l'influence de la valence dans l'action précipitante des électrolytes vis-à-vis de certaines suspensions comme celles de mastic ou de gomme-gutte ou de beaucoup de solutions colloïdales, elles ne peuvent permettre d'expliquer les différences entre les pouvoirs précipitants de divers sels vis-à-vis des suspensions de soufre. Dans ce cas, en effet, la règle de valence ne peut plus être appliquée. Des ions monovalents comme K, Rb, Cs ont un pouvoir précipitant plus élevé que celui de quelques ions bivalents (Zn, Cd, Ni...).

Cette conception de l'équilibre des suspensions et plus généralement des émulsions et des solutions colloïdales est qualitativement vérifiée par l'action ménagée des ions précipitants sur des émulsions d'huile dans l'eau et sur des suspensions de mastic et de gomme-gutte. En introduisant, en effet, dans le liquide intergranulaire des quantités d'électrolytes insuffisantes pour provoquer une agglutination totale des grains, on modifie cependant l'atmosphère ionique du granule et, dans certaines limites, on peut obtenir des agglutinations partielles réalisant de véritables états d'équilibre correspondant à des degrés de dispersion différents.

Cette manière de voir s'accorde avec les observations faites par MAYER, SCHAEFFER et TERROINE ⁽¹⁾ relatives à l'influence des agents susceptibles de modifier la stabilité d'une solution colloïdale sur la grosseur des grains constituants. Ces auteurs ont signalé le fait général suivant : en augmentant l'instabilité d'une solution colloïdale, on augmente la grosseur des particules qui peuvent passer de l'état amicronique à l'état submicroscopique et même à l'état microscopique.

4. *Précipitation.* — On peut admettre que sous l'influence des chocs moléculaires les sphérules, au hasard des mouvements browniens, se rencontrent. Le résultat de cette rencontre n'est pas toujours une réunion des deux grains. Comme

(1) MAYER, SCHAEFFER et TERROINE. *C. R.*, t. CVL, p. 918 (1907).

l'a montré R. COSTANTIN ⁽¹⁾ la charge électrique est une cause de répulsion. A mesure que deux grains s'approchent l'un de l'autre, les couches doubles dont l'épaisseur est loin d'être négligeable se déforment et les charges électrostatiques qui revêtent la partie périphérique des granules s'opposent par répulsion à la réunion des deux grains ; mais certains grains peuvent, par le choc, être amenés à se souder, ce sont ceux pour lesquels l'énergie cinétique $\frac{mV^2}{2}$ est supérieure au travail dû aux forces électriques de répulsion. Si on appelle ϵ la charge du sphérule il pourra y avoir choc toutes les fois que :

$$\frac{mV^2}{2} \geq K \frac{\epsilon^2}{R},$$

R étant la distance des centres des deux particules. Cette manière d'envisager le mécanisme de la précipitation permet de comprendre l'influence de certains agents stabilisants comme la glycérine et le sucre qui ont pour effet d'élever la viscosité du liquide intergranulaire, ou l'influence de la température qui accroît dans de notables proportions la vitesse de précipitation.

Ces considérations générales vont nous servir dans l'étude des propriétés des suspensions de soufre.

Lorsqu'on prépare ces suspensions en précipitant par l'eau une solution acétonique ou une solution alcoolique de soufre, on peut difficilement réaliser des suspensions stables, suivant les conditions de préparation (concentrations, température), les suspensions précipitent dans un temps qui peut varier de quelques heures à quelques jours.

Afin d'effectuer les expériences dans des conditions à peu près identiques, toutes les suspensions réalisées en partant d'une solution de soufre dans l'acétone étaient obtenues en précipitant toujours une quantité déterminée d'une solution acétonique de soufre à 2,1 o/o par la même quantité d'eau

(1) COSTANTIN. *C. R.*, t. CLVIII, p. 1168.

distillée. Pour avoir des suspensions à vitesses de précipitation différentes, il suffisait d'introduire dans le liquide intergranulaire des quantités variables d'électrolytes (BaCl^2 — MgCl^2 — NaCl). La vitesse de précipitation est en effet une fonction croissante de la richesse du liquide intergranulaire en électrolyte et de la valence du cation, du moins pour les trois précédents ⁽¹⁾.

5. *Action de la température.* — Lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'eau à une solution de soufre dans l'alcool ou dans l'acétone, il se forme à la température ordinaire des particules de soufre qui grossissent très rapidement : le trouble formé, blanc ⁽²⁾, ne tarde pas à devenir bleu et même violet par transparence, à mesure que les grains grossissent ; puis tout le soufre se précipite au fond du tube. Si de nouveau l'on ajoute ensuite au liquide surnageant quelques gouttes d'eau le même phénomène se produit avec moins d'intensité et avec une vitesse de précipitation de moins en moins grande jusqu'au moment où les dernières traces d'eau ajoutées produisent une suspension à grains très fins diffusant surtout les radiations à petites longueurs d'onde, c'est-à-dire paraissant bleue par diffraction. En résumé, quand le soufre dissous est en excès, les grains formés sont gros ; lorsque la concentration du soufre dissous est petite, les grains formés sont petits. Si on chauffe une suspension de soufre ainsi obtenue soit à partir d'une solution acétonique, soit à partir d'une solution alcoolique à une température de

⁽¹⁾ Quand on veut préparer une suspension de soufre à partir d'une solution alcoolique il faut chauffer légèrement l'alcool pour y dissoudre une quantité suffisante de soufre ; ce procédé ne permet pas de réaliser chaque fois des conditions identiques, les conditions de préparation (concentrations, température) étant très mal définies. Pour cette raison le plus grand nombre de suspensions étudiées furent obtenues en précipitant par l'eau une solution de soufre dans l'acétone.

⁽²⁾ La vitesse d'évolution est trop rapide pour que la phase rouge soit perçue.

50°-60°, le liquide s'éclaircit ; le précipité se redissout partiellement en même temps qu'une partie accélère sa précipitation, et tombe au fond du tube. En laissant refroidir, la suspension dissoute se reforme. Ce phénomène peut être obtenu de même en opérant d'une manière un peu différente : en ajoutant à une solution alcoolique de soufre voisine de l'ébullition quelques gouttes d'eau à la température de 80° environ, on obtient un précipité de soufre qui disparaît par simple agitation mais qui reparait à mesure que la température du milieu s'abaisse. Ce phénomène s'explique par l'accroissement de la solubilité avec la température, et par l'augmentation considérable de la vitesse de chute des grains déjà formés, par suite de la très grande diminution de la viscosité. En outre la température en augmentant la vitesse d'agitation des grains, accroît le nombre des rencontres d'après le mécanisme exposé plus haut.

6. *Solubilité résiduelle.* — On est ainsi conduit à penser que lorsque la suspension vient de se former, le liquide intergranulaire contient des molécules de soufre encore dissoutes qui plus lentement passeront à l'état de suspension.

Cette solubilité résiduelle a été mise en évidence par les expériences suivantes : en filtrant par pression sur bougie poreuse à grains serrés une suspension de soufre, on obtient un liquide clair, tous les grains ont été arrêtés par la bougie, or on peut de nouveau en ajoutant de l'eau au liquide recueilli après filtration obtenir un précipité très fin de soufre. Dans la plupart des cas, la suspension obtenue par cette deuxième précipitation est extrêmement peu concentrée et il n'est possible alors de la mettre en évidence qu'en envoyant sur le tube qui la contient un faisceau très intense de lumière, le bleu de diffraction produit décèle la présence d'une suspension à grains très fins. L'expérience est du reste délicate, la filtration doit être faite très rapidement. On peut mettre aussi en évidence la solubilité résiduelle du soufre dans le mélange eau-alcool en centrifugeant énergiquement

(9.000 tours) un précipité de soufre obtenu comme il a été indiqué plus haut. Le liquide surnageant est clair et en lui ajoutant de l'eau, on obtient un précipité très fin. A vrai dire, ce procédé a été moins heureux que le précédent, les résultats qu'il a donnés n'ont été positifs que deux fois seulement.

En définitive, on peut admettre que les mélanges eau-alcool, eau-acétone, peuvent dissoudre de très faibles quantités de soufre, et qu'en outre après précipitation de la suspension, le liquide intergranulaire contient encore du soufre à l'état dissous qui ne se précipite que plus lentement.

II. — Propriétés optiques.

7. *Absorption optique.* — Les propriétés optiques d'une suspension de soufre sont caractéristiques.

A mesure que la suspension évolue, le coefficient de transmission $\frac{I}{I_0}$ décroît rapidement passe par un minimum et tend asymptotiquement vers l'unité à mesure que la sédimentation des sphérules se développe. Le minimum dépend des conditions de préparation de la suspension. L'allure de cette variation est indiquée sur la figure suivante (fig. 1).

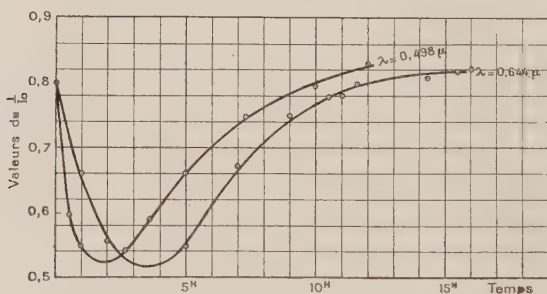


Fig. 1.

8. *Dispersion par diffusion intérieure.* — Comme cela a été indiqué plus haut, les propriétés dispersives des suspensions de soufre varient considérablement pendant l'évolution de la suspension, puisque au moment de la formation ce sont les petites longueurs d'onde qui sont surtout dispersées tandis qu'à la fin, peu de temps avant la sédimentation totale des grains, ce sont au contraire les radiations de grandes longueurs d'onde. Si on représente l'absorption par la formule de L. Rayleigh ⁽¹⁾, généralisée ⁽²⁾ dans le cas des

⁽¹⁾ LORD RAYLEIGH. *Phil. Mag.* (4), 41, pp. 107, 274, 447; 1871.

⁽²⁾ BOUTARIC. *Thèse*, 1918.

milieux troubles dont les sphérules sont plus grands que la longueur d'onde de la lumière incidente, on a $\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{A}{\lambda^n}}$ dans laquelle $\frac{I}{I_0}$ représente le rapport de l'intensité de lumière transmise à l'intensité de lumière incidente, A une fonction de la concentration et du diamètre, λ la longueur d'onde de la radiation incidente. L'exposant de λ , n , caractérise les propriétés dispersives du milieu; quand n est > 0 le milieu absorbe surtout les radiations de petites longueurs d'onde : il paraît rouge par transparence; quand $n = 0$, il absorbe également toutes les radiations; dans ce cas, il paraît blanc par transparence quand il est éclairé par un faisceau de lumière blanche; au contraire quand n est < 0 ce sont surtout les radiations de grandes longueurs d'onde qui sont absorbées, par transparence le milieu paraît bleu. Pour les milieux à très petites particules n peut être voisin de $+4$ (bleu du ciel) pour les milieux à grosses particules n peut être voisin de -2 ⁽¹⁾.

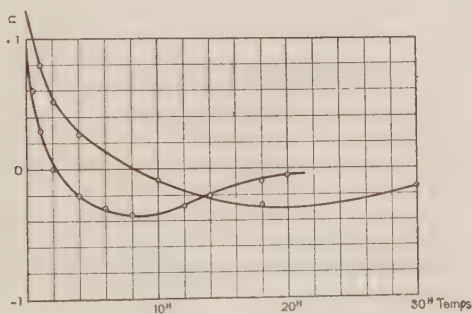


Fig. 2.

La variation relative de n pendant l'évolution de la suspension est donc considérable et toute modification

⁽¹⁾ C. CHEVENEAU et R. AUDUBERT. *C. R.*, t. CLXVIII, p. 766, 1919.

dans le processus d'évolution pourra être mise en évidence par la détermination de la variation de n . L'allure de la courbe $n = f(t)$ est indiquée fig. 2.

On voit que n décroît jusqu'à un certain minimum puis tend vers 1. Le minimum se produit en général au moment où la sédimentation s'amorce.

Il n'est donc pas intéressant de considérer la partie de la courbe qui se trouve après le minimum. Si l'on envisage seulement la partie descendante, on voit immédiatement que l'on peut obtenir la forme de la fonction $n = f(t)$. En effet, appelant n_0 la valeur initiale de n , en portant en ordonnées les logarithmes de la différence $(n_0 - n)$ et en abscisses les logarithmes du temps, on a par expérience une droite.

$\log (n_0 - n) = C^{\text{te}} + \log (t)$, on a donc :

$n_0 - n = K \times t^\beta$; comme on le verra plus loin, β est un coefficient indépendant des conditions de préparation, tandis que K , au contraire, varie avec ces dernières.

Les déterminations de $(n_0 - n)$ se réduisent donc à une formule simple et la comparaison des différents résultats en est facilitée.

Dispositif pour la détermination de n . — Les coefficients de transmission $\frac{I}{I_0}$ ont été déterminées au moyen du spectrophotomètre de Féry (*Journal de physique*, 1910). La connaissance de $\frac{I_1}{I_0}$ et $\frac{I_2}{I_0}$ pour deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 permet d'atteindre la valeur de n ; en appliquant la formule de lord Rayleigh généralisée on a en effet :

$$n = \frac{\log \left[-\log \frac{I_1}{I_0} \right] - \log \left[-\log \frac{I_2}{I_0} \right]}{\log \lambda_2 - \log \lambda_1}$$

Les déterminations de $\frac{I}{I_0}$ ont été effectuées au moyen du

spectrophotomètre avec une précision qui est environ 4 o/o pour $\lambda_1 = 0,644 \mu$ et $\lambda_2 = 0,498 \mu$.

9. *Dispositif d'exposition des suspensions.* — Dans les premières expériences, le liquide était exposé à l'action de la lumière blanche filtrée par des associations d'écrans colorés donnant des bandes, dans le rouge, le jaune, le vert ou le bleu. Mais la difficulté d'obtenir par ce dispositif des rayonnements homogènes fit substituer par la suite comme source de rayonnement d'une part pour les radiations rouges une lampe demi-watt de 500ⁿ filtrée par un verre rouge qui ne laissait effectivement passer qu'une bande assez étroite de radiations de grandes longueurs d'onde du spectre visible, et d'autre part comme source de radiations bleues et violettes une lampe à vapeur de mercure Berlemont-George devant laquelle était placée comme filtre une cuve contenant la solution suivante :

Eau	225 cm ³
Sulfate de cuivre. .	1 gr.
Ammoniaque . . .	75 cm ³

Les radiations d'un arc à mercure traversant ce filtre sont limitées aux raies de longueurs d'onde :

4360	Å
4070	Å
4050	Å

mais les raies violettes présentent une intensité beaucoup moins élevée que la raie bleue.

Ce dispositif fut utilisé pour toutes ces recherches sauf pour les premières qui furent effectuées au moyen des écrans dont il vient d'être question.

Le liquide était réparti dans des flacons plats d'une contenance de 150 cm³. Les dimensions de ces flacons étaient environ de 12 × 4,8 × 2,5 cm. L'épaisseur de 2 cm. 5 rela-

tivement faible assurait une assez bonne utilisation du faisceau incident.

Pour éviter les erreurs dues aux différences de températures, les flacons étaient bouchés et entièrement plongés dans une grande cuve de verre parcourue par un courant d'eau provenant de la canalisation de la ville. Avec ce dispositif, la température était la même en tous les points de la cuve à 1 ou 2 dixièmes de degré près.

Un flacon témoin recouvert d'un vernis noir opaque, plein aussi de liquide et placé dans la cuve thermostatique, permettait de connaître l'évolution de la suspension à l'abri de la lumière.

10. *Actions de la lumière sur n.* — Avant d'étudier l'action des différentes radiations du spectre visible, j'ai d'abord étudié l'action de la lumière totale provenant d'une lampe à incandescence de tungstène-azote de 300 bougies.

Dans cette série de mesures, je relève les résultats suivants :

Temps	Suspension soumise à la lumière	Suspension non soumise
—		
Valeur de n au moment		
0 h.	de la formation + 1,39	+ 1,39
5 h.	+ 0,70	+ 0,43
20 h.	+ 0,20	+ 0,02
30 h.	+ 0,00	— 0,20
45 h.	— 0,25	— 0,70

Temps	n	
	Partie soumise	Partie non soumise
—		
0 h.	+ 1,57	+ 1,57
0 h. 40 m.	+ 1,40	+ 1,07
7 h. 30 m.	+ 0,34	+ 0,04
24 h.	— 0,12	— 0,43
30 h.	— 0,57	— 0,60

Les deux dernières valeurs de n sont voisines ; mais la

suspension avait déjà commencé sa sédimentation et il est probable que ces deux valeurs correspondent à des points placés sur la partie ascendante de la courbe située après le minimum.

Du reste, ces deux dernières mesures ne vérifient pas l'équation : $n_0 - n = At^{\frac{1}{2}}$.

Cette série d'expériences fut effectuée avec des suspensions de soufre précipitées de l'acétone ou de l'alcool par l'eau. Des suspensions de soufre préparées par précipitation chimique donnèrent les mêmes résultats. Ces premières observations permirent donc de penser que la lumière agissait sur la précipitation, et que la lumière blanche augmentait la stabilité de la suspension en diminuant la vitesse de précipitation. La détermination du coefficient de transmission $\frac{I}{I_0}$ donna lieu aux mêmes observations. On a indiqué plus haut que la variation du coefficient de transmission, ou, en d'autres termes, de l'absorption, avec le temps, est particulièrement caractéristique ; l'absorption présente un maximum très accentué puis elle diminue plus lentement en tendant asymptotiquement vers zéro. Les courbes d'absorption en fonction du temps des suspensions soumises à l'influence de la lumière sont différentes de celle que l'on obtient pour les suspensions placées dans les mêmes conditions et soustraites à l'action de la lumière.

La tangente à l'origine est plus inclinée pour les suspensions non illuminées, le maximum de l'absorption se produit au bout d'un temps beaucoup plus court. Bref, la lumière blanche retarde l'évolution de la suspension.

On verra plus loin que les radiations rouges retardent la précipitation tandis que les radiations bleues et violettes, au contraire, l'accélèrent. Il ne faut donc pas s'étonner de voir que la lumière blanche exerce une action stabilisatrice, l'énergie lumineuse émise par une lampe à incandescence à filament de tungstène est en effet en majeure partie composée

de radiations à grandes longueurs d'onde. Le rapport de l'énergie dans les différentes zones du spectre est environ de 1 à 10 quand on passe de $0,45\ \mu$ à $0,7\ \mu$ (Table des constantes de la Société de Physique).

Dans le but de déterminer les longueurs d'onde actives j'ai alors effectué une série de déterminations en utilisant d'abord les écrans dont il a déjà été parlé, placés devant des lampes $1/2$ watt de 500 bougies, puis le verre rouge et la lampe à mercure. J'espérais mettre en évidence l'action stabilisante d'une ou plusieurs longueurs d'onde du spectre visible ; mais je pensais que l'effet devait être toujours de même signe.

Les premières mesures révélèrent au contraire un résultat inattendu : les radiations du spectre visible se séparaient en deux groupes : les radiations de petites longueurs d'onde et les radiations de grandes longueurs d'onde. Les premières diminuaient la stabilité de la suspension, en accroissant la vitesse d'évolution ; au contraire les radiations de grandes longueurs d'onde accroissaient la stabilité de la suspension en diminuant la vitesse d'évolution.

Entre ces deux groupes de radiations se trouvaient placées des radiations voisines du jaune sans influence sur la vitesse de précipitation.

L'effet produit par les radiations actives est d'autant plus grand que l'on s'éloigne, soit dans un sens, soit dans l'autre de la radiation qui ne produit aucune modification, comme en témoignent les tableaux suivants qui donnent les valeurs de n dans la série de ces expériences.

A 15° :

Temps	Obscu- rité	Rad. rouges Bande de 0,7 μ à 0,6 μ	Rad. jaunes	Rad. vertes Bande de 0,580 μ à 0,478 μ	Rad. bleues Bande de 0,7 μ à 0,65 μ et de 0,478 à 0,450
0 h.	+1,77	+1,77	+1,77	+1,77	+1,77
1 h.	+0,86	+1,03	+0,97	+0,79	+0,70
2 h.	+0,76	+0,86	+0,77	+0,60	+0,50
4 h.	+0,52	+0,60	+0,53	+0,22	+0,26
18 h.	+0,00	+0,10	+0,02	-0,12	-0,24
0 h.	+1,84	+1,84	+1,84	+1,84	+1,84
1 h.	+0,10	+0,14		+0,00	-0,05
2 h.	-0,16	-0,11		-0,16	-0,22
4 h.	-0,51	-0,44		-0,60	-0,62
18 h.	-0,90	-0,80		-1,04	-1,08
0 h.	+1,66	+1,66	+1,66		+1,66
1 h. 25 m.	+0,02	+0,33	+0,12		-0,40
2 h. 05 m.	-0,20	+0,24	-0,17		-0,60
3 h. 05 m.	-0,34	+0,10	-0,30		-0,80
19 h. 05 m.	-1,03	-0,27	-0,91		-1,60

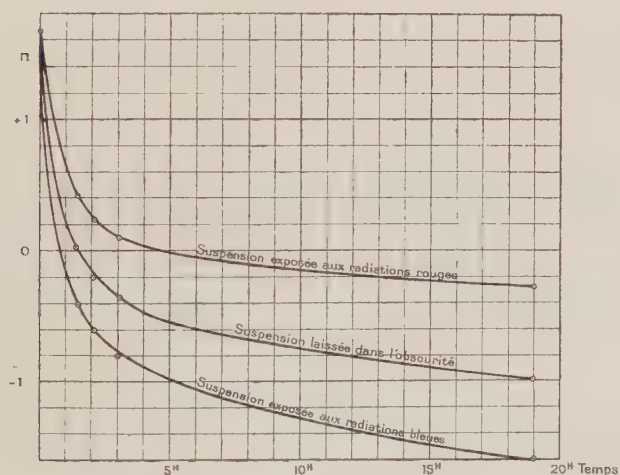


Fig. 3.

La figure 3 qui se rapporte au dernier tableau montre nettement l'allure de la variation de n en fonction du temps et les différences que présente cette variation avec les longueurs d'onde de la radiation à laquelle est exposée la suspension.

En portant en ordonnées les logarithmes $n_0 - n$ (n_0 étant la valeur initiale de n), et en abscisses les logarithmes des temps, on voit ainsi que le montre la figure 4 que l'on obtient

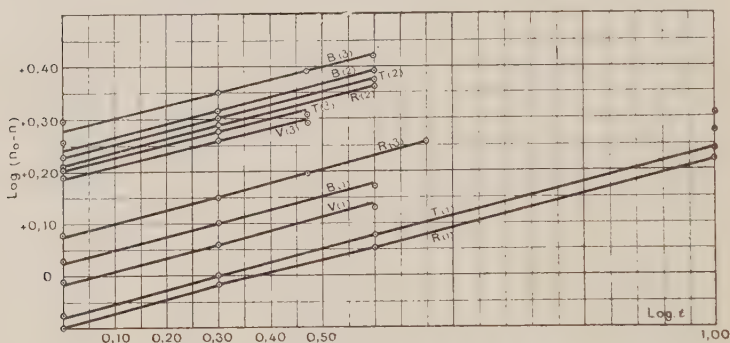


Fig. 4.

pour les valeurs du tableau précédent des droites ayant toutes même coefficient angulaire β

$$\log(n_0 - n) = A + \beta \log t.$$

β est indépendant de la manière dont la suspension a été obtenue et des conditions dans lesquelles elle est placée. Quelles que soient les concentrations des réactifs quand on utilise la voie chimique, quelle que soit la quantité de soufre dissoute dans l'acétone ou dans l'alcool quand on procède par dissolution, quelles que soient les dimensions des grains formés et leur nombre, on obtient toujours des droites parallèles ou sensiblement parallèles; il est en outre remarquable de constater que β est indépendant de la longueur d'onde de la radiation à laquelle la suspension est soumise. On peut donc penser que ce coefficient dépend seulement de la nature

de la suspension. Il est à remarquer que les points correspondants à des durées d'évolution trop grandes vérifient mal la droite précédente. Ce résultat ne doit pas faire infirmer l'exactitude de la forme :

$$\log (n_0 - n) = A + \beta \log t ;$$

il tient uniquement à ce fait que la sédimentation est commencée; dans ce cas, alors, n a dépassé le minimum qu'il présente et il diminue en tendant asymptotiquement vers zéro; les points aberrants correspondent à la partie de la courbe $n=f(t)$ qui se trouve après le minimum. Il est donc légitime de représenter la variation de $(n_0 - n)$ en fonction du temps, avant la sédimentation, par une formule de la forme $n_0 - n = Kt^\beta$ dans laquelle β est une constante qui ne dépend que de la nature des particules dont la suspension est constituée; en exprimant les temps en heures, la valeur de β est voisine de 0,26.

La constante K dépend des conditions de formation et aussi des conditions dans lesquelles la suspension est placée. Ses valeurs sont d'autant plus élevées que la vitesse d'évolution est grande; en outre, elles varient avec la longueur d'onde de la radiation à laquelle le liquide est soumis. Les valeurs correspondant aux radiations rouges sont plus petites que celles obtenues avec les radiations bleues, les suspensions exposées au jaune donnent le même résultat que les témoins; d'après les expériences faites avec les écrans, il semble que les radiations inactives soient comprises entre 0,580 μ et 0,600 μ .

Une série d'expériences a donné, par exemple, les nombres du tableau suivant :

Valeurs de K.

Témoin	Rouge	Jaune	Vert	Bleu
—	—	—	—	—
0,80	0,70	0,80	0,98	1,07
1,74	1,70	1,77	1,84	1,89
1,64	1,23	1,54		2,06

On voit donc bien que les radiations de courtes longueurs d'onde accroissent la vitesse de la précipitation, cette action croissant avec la fréquence ; et que les radiations de grandes longueurs d'onde diminuent la vitesse de précipitation, cette action variant en sens inverse de la fréquence.

II. — *Action de la lumière sur l'allure de la courbe d'absorption.* — Comme on l'a vu, la détermination de l'exposant nécessite la connaissance du coefficient de transmission $\frac{1}{I_0}$ pour deux longueurs d'onde. La figure 1 indique l'allure de la variation de $\frac{1}{I_0}$ en fonction du temps. La forme de cette courbe dépend des conditions d'évolution de la suspension.

Plus la vitesse d'évolution est grande, plus est élevé le coefficient angulaire de la tangente à l'origine et plus le minimum est rapproché de l'origine.

La lumière modifie la variation de $\frac{1}{I_0}$ de la manière suivante :

L'inclinaison de la tangente à l'origine des courbes $\frac{1}{I_0} = f(t)$ obtenues avec des suspensions exposées aux radiations de petites longueurs d'onde, est plus grande que celle des courbes obtenues avec les suspensions exposées à l'action des radiations rouges, tandis que les courbes correspondant aux suspensions laissées dans l'obscurité se placent entre les deux. En ce qui concerne le minimum des courbes de $\frac{1}{I_0}$, il semble difficile de dire si la lumière produit une modification sur son intensité ; mais il est possible de vérifier que les suspensions exposées à l'action des radiations de courtes longueurs d'ondes atteignent leur minimum plus rapidement que les suspensions laissées dans l'obscurité tandis que les suspensions exposées aux radiations rouges l'atteignent après ces dernières.

III. — Etude microscopique.

12. *Variation du diamètre des grains.* — Si l'on examine sous le microscope une suspension de grains de soufre, obtenue par les méthodes qui ont été indiquées, on constate que, dans l'ensemble, les grains sont sensiblement sphériques ; il est, en outre, remarquable que la plupart de ces grains ont à peu près même diamètre ; si l'on suit microscopiquement l'évolution, on voit que le diamètre des sphérules croît avec le temps d'abord rapidement, puis de plus en plus lentement, enfin les grains cessent de grossir mais ils s'agglutinent deux à deux, des flocons se forment alors en même temps que la suspension sédimente ⁽¹⁾.

En étudiant la loi du grossissement des grains en fonction du temps, on trouve une formule exponentielle très simple de la forme : $d - d_{t=0} = A(1 - e^{-bt})$, qui pour t petit se ramène à $d = d_0 + bt$.

Au début, l'on vérifie très bien que les grains croissent linéairement en fonction du temps. Cette variation régulière des dimensions des granules qui constituent la suspension peut s'expliquer si l'on envisage quel doit être le mécanisme de la précipitation. Examinons ce qui doit se produire quand on étend d'eau une solution acétonique de soufre. La solubilité du soufre dans le mélange eau-acétone est extrêmement faible, un grand nombre des molécules primitivement dissoutes dans l'acétone s'agglomèrent et forment la suspension,

(1) La détermination microscopique du diamètre des grains a été faite suivant la méthode des alignements de M. J. Perrin, en laissant évaporer une goutte de liquide sur une lamelle, les actions capillaires rassemblent les grains en rangées que l'on mesure. En faisant comparativement des mesures du diamètre de grains recueillis par centrifugation, j'ai pu constater que l'évaporation rapide ne modifiait pas le degré d'évolution, ce phénomène serait analogue à la trempe. La précision dans ces mesures est environ de 5 à 6 o/o.

tandis qu'une fraction moins importante reste à l'état dissous dans le liquide intergranulaire.

On a vu plus haut que cette manière de voir pouvait être considérée comme établie par quelques expériences. Les molécules qui au moment de la formation de la suspension restent à l'état dissous, ne tardent pas à se précipiter sur la surface des grains, cette agrégation conserve aux grains leur forme sphérique ; puis quand la quantité de soufre dissous a été ainsi à peu près totalement fixée, l'évolution de la suspension se poursuit, mais l'agrégation se produit alors entre les grains, qui se soudent deux à deux puis forment des flocons.

La loi de variation du diamètre en fonction du temps peut être déduite de considérations intuitives. En supposant en effet que la vitesse de formation de la suspension est proportionnelle d'une part à la surface des grains, d'autre part à la quantité de soufre non précipitée, on a :

$V = \frac{dx}{dt} = KS(a-x)$ équation dans laquelle x représente la masse de la suspension, S la surface des granules, a la quantité de soufre primitivement dissoute dans le solvant employé ⁽¹⁾ ; mais $S = x^{\frac{2}{3}}$, d'où $\frac{dx}{dt} = Kx^{\frac{2}{3}}(a-x)$; l'intégration complète de cette équation conduit à une fonction compliquée qui traduit d'une manière correcte les résultats expérimentaux ; mais dont l'utilisation n'est pas commode. En supposant $(a-x)$ constant, on obtient en intégrant :

$$x^{\frac{1}{3}} = at + b$$

$$d = at + b$$

Pendant les premiers instants, le diamètre varie linéaire-

(¹) Cette équation aurait pu être obtenue en utilisant la formule générale donnée par R. Marcelin pour l'évolution des systèmes physico-chimiques.

ment en fonction du temps, ce qui est en accord avec le résultat expérimental.

(Il n'est peut-être pas sans intérêt de remarquer que les phénomènes d'adsorption ne sont pas instantanés et qu'ils sont généralement représentés par une équation de la forme :

$U = U_{\infty}(1 - e^{-Bt})$ où U est la quantité de matière absorbée par unité de surface).

L'ensemble des mesures relatives à la détermination du diamètre des grains met en évidence un résultat tout à fait curieux. Aux erreurs d'expérience près, en effet, on constate que les coefficients angulaires des tangentes à l'origine des courbes représentant la variation du diamètre en fonction du temps, sont sensiblement les mêmes : ce coefficient angulaire semble indépendant des conditions de formation de la suspension et caractérise la nature de la suspension. En d'autres termes, le coefficient a de la relation précédente : $d = at + b$ est indépendant des conditions de formation de la suspension et dépend seulement de la nature du grain, b , au contraire, est fonction du mode de formation. Par exemple, a a été trouvé sensiblement le même pour des suspensions obtenues soit à partir de solutions acétoniques soit à partir de solutions alcooliques et quelles que soient dans chaque cas les concentrations relatives des constituants.

13. *Actions de la lumière.* — Si l'on étudie la loi du grossissement des grains, quand on fait varier la longueur d'onde de la lumière à laquelle est soumise la suspension, on trouve les résultats suivants : Les grains des suspensions soumises aux rayonnements de courtes longueurs d'ondes grossissent plus rapidement que ceux des suspensions soumises aux radiations de grandes longueurs d'onde.

Les suspensions à l'abri de tout rayonnement présentent la même vitesse d'évolution que les suspensions exposées à des radiations de longueurs d'onde intermédiaires (*jaune*), et cette vitesse s'intercale entre les deux premières. Le coefficient angulaire de la tangente à l'origine dépend de la lon-

gueur d'onde de la radiation à laquelle la suspension est exposée, mais non du mode de formation de la suspension ou des conditions dans lesquelles elle a été obtenue. Les courbes de la figure 5 et les tableaux suivants pris à titre d'exemple, mettent nettement en évidence l'ensemble de ces résultats:

Valeurs de d				
$d_0 = 0,82 \mu$				
Temps	Suspension dans l'obscurité	Exposée aux rad. rouges	Exposée aux rad. vertes	Exposée aux rad. bleues
1 h. 15 m.	1,23 μ			
1 h. 15 m.		1,12 μ		
1 h. 18 m.			1,5 μ	
1 h. 22 m.				1,8 μ
2 h. 05 m.	1,6 μ			
2 h. 10 m.		1,5 μ		
2 h. 15 m.			1,8 μ	
2 h. 20 m.				2,1 μ
3 h. 05 m.	1,85 μ			
3 h. 10 m.		1,7 μ		
3 h. 15 m.			1,90 μ	
3 h. 20 m.				2,15 μ
19 h.	1,90 μ	1,85 μ	1,95 μ	2,18 μ
$d_0 = 0,54$				
Temps	Témoin	R. rouges	R. jaunes	R. bleues
0 h.	0,54 μ	0,54 μ	0,54 μ	0,54 μ
3 h. 30 m.	1,60 μ	1,50 μ	1,58 μ	2,00 μ
4 h. 30 m.	1,80 μ	1,65 μ	1,76 μ	2,30 μ
5 h. 30 m.	2,00 μ	1,75 μ	2,05 μ	2,40 μ
7 h.	2,25 μ	1,8 μ	2,20 μ	2,45 μ

Tous ces nombres se rapportent à la figure 5.

Les mesures du grossissement des sphérules confirment les déterminations optiques. On peut maintenant penser que les radiations de courtes longueurs d'onde accroissent la vitesse de fixation du soufre dissous sur la surface des gra-

nules et que les radiations à grandes longueurs d'onde la diminuent.

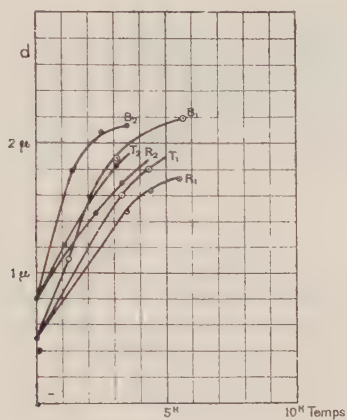


Fig. 5.

On peut enfin conclure que le diamètre varie avec le temps suivant une forme exponentielle qu'il sera toujours possible de confondre avec une droite, pendant la première phase de la précipitation.

IV. — Etude de la viscosité.

Il est encore possible de retrouver les mêmes résultats en étudiant de la même manière l'action de la lumière sur d'autres propriétés des suspensions de soufre. Ainsi qu'il était facile de le prévoir, la viscosité des suspensions de soufre ne varie pas avec l'évolution de la suspension. Incidemment, j'ai vérifié que l'équation d'Einstein :

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \varphi)$$

était applicable à des granules de soufre. Or, comme cette formule a été étendue aux molécules, il n'est donc pas étonnant qu'une suspension de soufre en évolution qui contient à la fois des grains et des molécules de soufre dissoutes dont le volume total est constant présente une viscosité invariable.

Mais si on filtre sur bougie Chamberland et sous pression, le liquide passe clair, les grains restent fixés sur la bougie : on recueille ainsi le liquide intergranulaire de la suspension de soufre. La détermination de la viscosité de ce liquide intergranulaire en fonction du temps indique une légère diminution ; mais cette variation est trop faible pour que l'on puisse songer à se servir de sa mesure pour étudier l'action de la lumière sur l'évolution de la suspension.

V. — Conductivité.

14. *Variation de la conductivité du liquide intergranulaire en fonction du temps.* — Si l'on considère une suspension contenant N grains par centimètre cube de charge e de volume φ de mobilité U dans un liquide intergranulaire de conductivité K' , la conductivité K de cette suspension est donnée par une formule :

$$K = N\psi + K' - K'N\varphi,$$

dans laquelle ψ représente la conductivité due à un grain. Il est impossible d'expliciter ce terme : la vitesse des ions constituant l'atmosphère ionique du grain est mal définie, en outre la charge même de ce dernier n'est pas bien déterminée. La loi de Stokes ne peut, en effet, s'appliquer, elle nécessiterait que les deux feuillets de la couche de Helmholtz puissent en toute liberté glisser l'un par rapport à l'autre, alors que l'existence d'une atmosphère ionique d'épaisseur

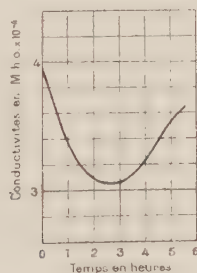


Fig. 6.

appréciable autour du granule complique le phénomène, et il est vraisemblable qu'une partie seulement des ions de cette atmosphère sont entièrement libres vis-à-vis de ceux qui sont adsorbés par la surface même du grain.

L'expérience conduit aux résultats suivants :

1^o La conductibilité de la suspension en fonction du temps reste sensiblement invariable ;

2^o La conductibilité du liquide intergranulaire ⁽¹⁾ décroît rapidement, passe par un minimum très accentué et croît lentement pour tendre asymptotiquement vers une valeur limite. L'allure de cette variation est indiquée dans la figure 6.

L'existence de ce minimum est sans doute liée au maximum par lequel passe la surface totale des grains lorsque la fixation du soufre dissous sur les germes devient insignifiante et que l'agglutination des grains entre eux est sur le point de commencer.

A ce maximum de la surface doit correspondre, en effet, un maximum dans l'adsorption ionique.

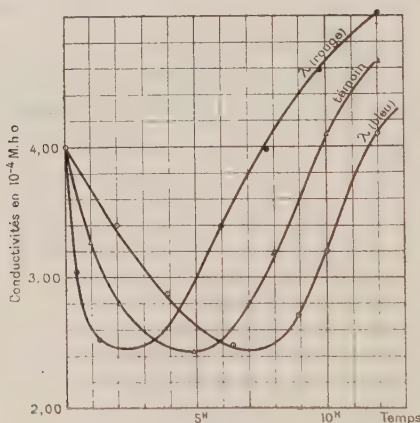


Fig. 7. — Variation des courbes de conductibilité du liquide intergranulaire avec le temps.

15. *Action de la lumière sur la conductibilité du liquide intergranulaire.* — L'étude de cette action conduit aux

(¹) Le liquide intergranulaire était séparé des granules par filtration sous pression sur bougie à pores serrés.

résultats suivants : la tangente à l'origine des courbes $K' = f(t)$ est plus inclinée pour les suspensions exposées aux radiations de petites longueurs d'onde que pour celles exposées aux radiations de grandes longueurs d'onde. Les courbes des suspensions témoins se placent entre les deux précédentes. En outre, le minimum est atteint plus rapidement à la lumière bleue que dans l'obscurité et plus rapidement à l'obscurité qu'à la lumière rouge. Ces résultats sont contenus dans la figure 7.

L'effet produit par la lumière s'explique ainsi : les radiations de courtes longueurs d'onde des grains, augmentent la vitesse avec laquelle s'accroît la surface des grains, la conductibilité du liquide intergranulaire doit donc varier en sens inverse ; les radiations de grandes longueurs d'onde produisent l'effet opposé.

VI. — Etude de la mobilité.

La mobilité des grains qui constituent la suspension peut aussi servir à mettre en évidence l'action de la lumière.

Avant d'étudier l'action des radiations sur ce paramètre, j'ai étudié sa variation en fonction du temps.

16. *Méthode.* — Si, dans une émulsion, dans une suspension, on place deux électrodes entre lesquelles est établie une différence de potentiel, les granules prennent un mouvement de translation parallèle aux lignes de force du champ électrique. Ce phénomène auquel on donne le nom de transport électrique est lié d'une manière étroite à celui de l'osmose électrique.

Osmose électrique. — Quand on établit une communication entre deux vases contenant un même liquide, soit au moyen d'un tube capillaire, soit au moyen d'un diaphragme poreux, et que de part et d'autre du diaphragme ou du tube capillaire on crée une différence de potentiel, il s'établit une circulation dont le sens et l'intensité sont liés au champ électrique.

Quincke ⁽¹⁾ montra que ce phénomène correspondait à l'existence d'une différence de potentiel entre la paroi et la couche adjacente de liquide.

Helmholtz en fit l'étude quantitative en imaginant l'existence d'une couche double électrique dont un des feuillets serait fixé à la paroi solide et l'autre à la veine liquide.

Plus récemment, M. Jean Perrin ⁽²⁾ étudia systématiquement ce phénomène, en variant les liquides et la nature du diaphragme, il a mis en évidence l'action prédominante des ions H et OH et formula les règles de l'électrisation de contact.

⁽¹⁾ QUINCKE, *Ann. Phys. Chem.* (2), 113, 513 (1861).

⁽²⁾ J. PERRIN, *Journal de Chimie-Physique*, 1904.

La formule représentant quantitativement l'osmose électrique a été donnée par lui ;

$$V = 4\pi\eta \frac{U}{H}$$

où :

V est la différence de potentiel de la couche double ;

U la vitesse du liquide ;

η le coefficient de viscosité ;

H le champ électrique réalisé.

C'est ce phénomène qui régit le déplacement des grains d'une suspension dans un champ électrique. Dans le cas, en effet, de la dispersion d'un solide dans le liquide, au lieu de considérer le déplacement du liquide, on peut imaginer que c'est la particule qui se déplace ; il paraît raisonnable de penser que la vitesse relative des deux couches en contact est la même que si la particule était immobile ; en tout cas la formule de M. J. Perrin reste vraie à un facteur de proportionnalité près.

La méthode la plus simple qui permette de déterminer la mobilité des grains d'une suspension, celle de Whitney et Blake ⁽¹⁾ consiste à placer le liquide dans un tube droit cylindrique circulaire et muni d'électrodes au bout ; les granules, sous l'action du champ électrique, s'accumulent à l'une des extrémités, tandis que le liquide s'éclaircit à l'autre. Il se forme ainsi une colonne de liquide transparent dont on peut étudier le déplacement de la surface de séparation. Mais cette dernière est mal délimitée, et elle se déforme en outre avec le temps par suite des phénomènes d'osmose électrique du liquide et par suite de l'échauffement.

Burton ⁽²⁾ pour éviter le tassement qui se produit par l'accumulation des grains à l'une des extrémités, employa un tube en U. Les observations sont alors plus précises surtout

(1) WHITNEY et BLAKE, *J. Am. Chem. Soc.*, 26, 1339 (1904).

(2) *Ph. Magaz.* (47), 12, 472 (1906).

si l'on recouvre la suspension d'un liquide clair de même conductibilité électrique dans lequel plongent les deux électrodes ; dans ce cas, on a deux surfaces de séparation.

La méthode de Burton a en outre sur celle du tube droit l'avantage d'éviter l'influence des réactions qui ont inévitablement lieu au voisinage des électrodes.

Pensant que ce dispositif pourrait convenir ⁽¹⁾, j'en ai tout d'abord fait l'essai avec des suspensions relativement stables comme des suspensions de gomme-gutte et de mastic.

J'ai vérifié les observations générales trouvées à ce sujet par Ellis ⁽²⁾. Les vitesses des deux ménisques sont fort différentes. En outre, les surfaces de séparation sont déformées par l'osmose électrique du liquide au voisinage des parois qui doit être compensée par une circulation en sens inverse au centre de la préparation, et par des mouvements de convection dus à l'échauffement par suite du passage du courant. Ellis trouva que ces inconvénients pouvaient être sinon supprimés, du moins régularisés par le choix du diamètre du tube.

En fait, différentes causes : déformation du ménisque, courants de convection, cataphorèse, la rendent inutilisable quand on veut obtenir plus qu'un ordre de grandeur.

La méthode microscopique, quand on prend des précautions particulières, peut donner des résultats beaucoup plus précis. On trouve, en l'employant, des inconvénients identiques à ceux rencontrés avec la méthode de Burton ; mais on peut les éviter. L'un des plus importants est constitué par le mouvement du liquide par rapport aux parois. Comme la somme des flux à travers une section doit être nulle, en régime permanent, le mouvement du liquide près des parois

⁽¹⁾ Ce qui aurait permis de faire des observations pendant l'exposition aux différents rayonnements.

⁽²⁾ ELLIS, *Zeit. f. Phys. Chem.*, LXXVIII, pp. 321-352.

dû à l'osmose électrique est compensé par le reflux hydrostatique, qui oblige le liquide à posséder au centre de la préparation un sens inverse à celui qu'il a au voisinage immédiat des parois (en négligeant l'action de la pesanteur). La particule se trouve aussi soumise à trois mouvements dont les vitesses se composent :

- 1° La vitesse absolue par rapport au liquide ;
- 2° La vitesse du liquide due à l'osmose électrique ;
- 3° La vitesse du liquide due au reflux hydrostatique.

Le calcul montre qu'en tenant compte de ces différents facteurs, la vitesse observée doit être une fonction parabo-

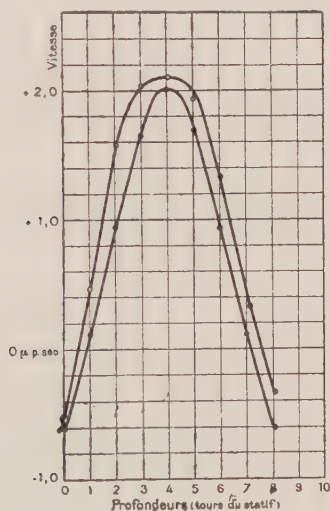


Fig. 8.

lique de la distance de la particule à la paroi. L'expérience montre ainsi que l'indique la courbe de la figure 8 que la vitesse mesurée varie bien avec la distance à la paroi suivant une forme analogue. Au voisinage de la paroi, la particule peut avoir un sens de déplacement inverse à celui qu'elle possède au centre. Estimant qu'au centre l'influence du

reflux hydrostatique et de l'osmose du liquide pouvait être considérée comme négligeable, la plupart des auteurs se sont contentés de déterminer la vitesse de la particule au centre de la préparation. Ainsi que l'indiquent les nombres correspondant à la figure 8, la vitesse au centre est extrêmement différente de la vitesse absolue.

Ellis ⁽¹⁾ a montré que l'on peut à partir de la courbe indiquant la variation de la vitesse en fonction de la distance à la paroi, calculer la vitesse absolue de la particule par rapport au liquide. En effet, si l'on appelle v la vitesse observée de la particule, V la vitesse absolue de la particule par rapport au liquide, a la vitesse du liquide due aux deux effets de l'osmose et du reflux hydrostatique, on a :

$$v = V + a$$

Mais en appelant V_m la vitesse moyenne on a :

$$V_m = \frac{1}{x_0} \int_0^{x_0} v dx$$

où x représente la distance à la paroi et x_0 l'épaisseur de la préparation.

D'où :

$$V_m = \frac{1}{x_0} \int_0^{x_0} (V + a) dx = V + \frac{1}{x_0} \int_0^{x_0} a dx$$

mais l'intégrale $\frac{1}{x_0} \int_0^{x_0} a dx$ doit être nulle puisque la somme

des flux liquides à travers une section est nulle.

En définitive, il vient

$$V_m = V.$$

La connaissance de la courbe $v = f(x)$ permet donc de calculer la valeur absolue V . Le calcul est assez long, mais conduit à des résultats précis. Ellis a indiqué dans son

⁽¹⁾ ELLIS, *loc. cit.*

mémoire qu'il existe un rapport constant entre la vitesse du liquide au centre de la préparation et sa vitesse au voisinage des parois. En tenant compte de ce fait, il détermine alors la vitesse absolue de la particule en mesurant simplement sa vitesse au centre et sa vitesse au voisinage des parois.

J'ai effectué des mesures de mobilité sur des suspensions de différentes sortes (mastic, gomme-gutte, latex, soufre, huiles). Je n'ai, en aucune manière, observé que le rapport de la vitesse du liquide au centre à la vitesse du liquide près de la paroi fut constant; la détermination de v fut donc effectuée au moyen de la courbe $v=f(x)$.

Un autre phénomène gênant dans les mesures microscopiques

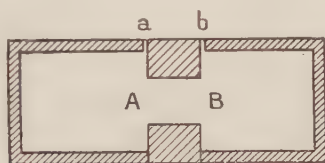


Fig. 9.

est l'électrolyse, les produits de l'électrolyse peuvent faire varier la mobilité des grains en modifiant leur atmosphère ionique, ou bien quand il se forme des produits gazeux, la réunion de deux bulles gazeuses produit dans la préparation des mouvements brusques qui altèrent la vitesse des particules, ces dernières semblent alors violemment projetées.

Différentes cuves furent employées pour réaliser ces mesures; pour les liquides de faibles conductivités la cuve utilisée était constituée par une lame de verre sur laquelle étaient collées de petites parois de verre travaillées ainsi que l'indique la figure ci-dessus.

Les électrodes de platine étaient placées en a et b , le mouvement du grain était observé dans le canal AB. Pour les

liquides plus conducteurs, j'ai utilisé des électrodes d'argent recouvertes de AgCl. Beaucoup de mesures furent aussi effectuées avec un dispositif plus simple : deux lames d'Ag chlorurées de 0 mm. 3 d'épaisseur et de 1 cm. $\times$ 1 cm., servant d'électrodes, furent collées au baume de Canada sur une lame de verre à une distance de 1 cm., le liquide placé entre ces deux lames était recouvert d'une lamelle couvre-objet qui par capillarité assurait suffisamment la stabilité de la préparation.

Enfin, pour les liquides très conducteurs, j'ai employé une cuve de la forme indiquée figure 10, dans laquelle les produits de l'électrolyse se dégageaient à l'extérieur. Des électrodes auxiliaires placées en *a* et *b* permettaient de prendre

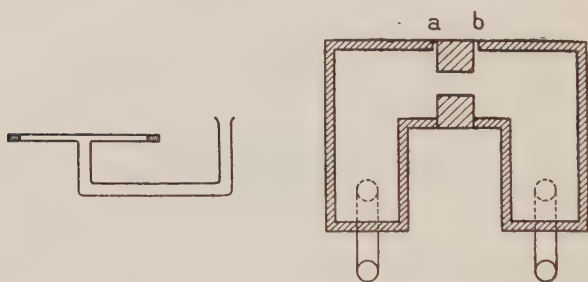


Fig. 10.

la différence de potentiel à laquelle était soumise la particule.

Le temps était déterminé au moyen d'un chronomètre donnant le 1/10 de seconde et la distance parcourue au moyen d'un micromètre oculaire.

Un inverseur permettait de changer le sens du champ auquel était soumise la particule, la détermination de la vitesse dans chaque plan était le résultat de deux lectures correspondant aux deux orientations du champ, la moyenne des deux résultats donnait la valeur observée de la vitesse de la particule indépendamment des mouvements hydrostatiques qui pouvaient accidentellement se produire dans la préparation.

A titre d'indication, le tableau suivant montre quelle est la variation de la mobilité avec la profondeur, cette dernière étant lue sur la vis micrométrique du statif du microscope, en tenant compte de l'indice de réfraction du liquide constituant le milieu intergranulaire.

Profondeurs	Vitesse en μ Seconde	
—	— 0,58	— 0,50
0	+ 0,14	+ 0,50
53,2 μ	+ 0,97	+ 1,58
106,4 μ	+ 1,64	+ 2,02
159,6 μ	+ 2,01	+ 2,10
212,8 μ	+ 1,70	+ 1,94
266,0 μ	+ 0,95	+ 1,34
319,2 μ	+ 0,13	+ 0,33
372,4 μ	— 0,60	— 0,32
425,6 μ		

Ces nombres correspondent aux courbes précédentes.

Un très grand nombre de déterminations faites sur des suspensions stables de mastic indiquèrent que cette méthode permettait de déterminer la vitesse absolue avec une erreur de 4 à 5 o/o.

A titre d'exemple, les quelques nombres qui suivent montrent bien que l'erreur ne dépasse pas 4 à 5 o/o :

Vitesse au voisinage de la paroi en μ -sec.		Vitesse au centre de la préparation	
—	Ecart	—	Ecart
— 0,60	0,00	2,00	— 0,01
— 0,62	+ 0,02	2,00	— 0,01
— 0,58	— 0,02	2,00	— 0,01
— 0,64	+ 0,04	2,10	+ 0,09
— 0,60	+ 0,00	2,20	+ 0,19
— 0,55	— 0,05	1,90	— 0,09
— 0,63	+ 0,03	1,90	— 0,09
Ecart		Ecart	
Moyne 0,60	moyen 0,02	Moyne 2,01	moyen 0,07
Erreur 4 o/o		Erreur 4 o/o	

L'influence de la température a été soigneusement évitée

d'une part en absorbant les radiations de grandes longueurs d'onde de la source lumineuse éclairant le microscope par l'intermédiaire d'une cuve contenant de l'alun, d'autre part en plaçant sous la préparation une petite cuve plate dans laquelle circulait un courant d'eau. Un certain nombre de mesures furent effectuées par l'intermédiaire de l'ultra-microscope, ce dernier dispositif de refroidissement ne put dans ce cas être alors employé.

MM. Cotton et Mouton ⁽¹⁾ ont signalé qu'au voisinage de la paroi les grains ne se déplacent pas tous avec la même vitesse tandis qu'au centre de la préparation, ils sont tous animés d'une même vitesse, il devrait donc y avoir une certaine incertitude dans la détermination de la vitesse de la particule à mesure que l'on s'approche de la paroi. En réalité cet effet n'est pas gênant, car les préparations de soufre en suspension présentent une homogénéité assez grande et si quelques grains isolés se particularisent par une vitesse plus grande ou plus petite que celle de la majorité, l'ensemble des grains se déplace avec la même vitesse et c'est cette vitesse observée pour le plus grand nombre de grains dont j'ai tenu compte. Enfin, avant toute mesure, j'ai vérifié : 1° qu'en régime permanent la vitesse des particules était uniforme ; 2° que cette vitesse était proportionnelle au champ électrique.

17. *Mobilité des granules d'une suspension de soufre en évolution.* — Quand on mesure par la méthode microscopique la variation que présente en fonction du temps la mobilité de la suspension, on trouve une courbe qui présente un minimum, d'autant plus accentué et d'autant plus rapproché de l'origine que la suspension est plus concentrée et que par conséquent sa vitesse d'évolution est élevée. Par exemple, une suspension de soufre dont l'évolution se produit en un temps voisin de 1 h. 1/2 à 2 heures, présente une courbe dont

(1) COTTON et MOUTON. L'ultra-microscope.

le minimum est atteint en un temps compris entre 15 et 25 minutes. En outre, cette suspension a une mobilité qui très rapidement atteint une valeur supérieure à la mobilité initiale. Au contraire, pour les suspensions peu concentrées, à évolution lente, le minimum de la mobilité est atteint au bout d'un temps beaucoup plus long; par exemple pour une suspension dont l'évolution se produit en 20 heures, la mobilité passe par son minimum au bout de 3 heures environ.

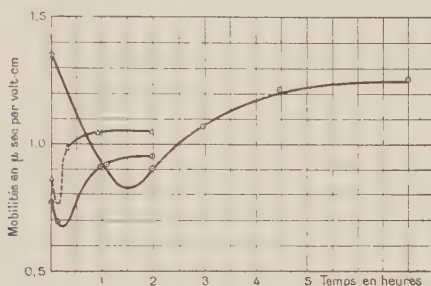


Fig. 11. — Variation de la mobilité en fonction du temps.

Dans certains cas, pour des suspensions très concentrées, à vitesse d'évolution très élevées, aucun minimum n'a été observé : il est vraisemblable que ce minimum est trop fugace pour qu'il puisse être saisi. L'ensemble des manipulations et la mesure microscopique nécessitent un temps trop grand pour qu'on puisse saisir le minimum que doit vraisemblablement présenter la mobilité.

La figure 11 reproduit quelques courbes indiquant la forme de cette variation.

L'allure de cette courbe met encore en évidence que l'évolution est vraisemblablement le résultat de la superposition de deux phénomènes dont l'un, la fixation des molécules de soufre, serait prédominant au début, tandis que, dans la deuxième phase, le second, agglomération des grains, jouerait le rôle essentiel.

18. *Relation entre la variation de la conductivité du liquide intergranulaire et celle de la mobilité des granules.* — Les courbes indiquant les variations de la mobilité et celles de la conductivité du liquide intergranulaire présentent une très grande analogie, la forme est la même et l'on est tenté de penser que ces deux courbes traduisent un même phénomène. Un premier examen montre que les minima doivent se produire en même temps. Un ensemble de mesures a vérifié qu'effectivement ces deux facteurs passaient en même temps par leurs valeurs minima.

Les tableaux suivants mettent nettement en évidence cette connexité :

Temps	Conductibilité	Mobilité
0	$2,85 \times 10^{-4}$ M. h. o.	$1,18 \mu\text{-sec. par volt-cm.}$
0 h. 20 m.	2,30 » »	0,97 »
0 h. 40 m.	2,51 » »	1,05 »
1 h. 20 m.	2,55 » »	1,13 »
2 h. 20 m.	2,78 » »	1,19 »
4 h. 20 m.	2,97 » »	1,20 »

Temps	Conductibilité	Mobilité
0	$4,05 \times 10^{-4}$ M. h. o.	$0,73 \mu\text{-sec. par volt-cm.}$
0 h. 20 m.	2,67 » »	0,56 »
0 h. 30 m.	2,90 » »	0,70 »
1 h.	3,10 » »	1,03 »
2 h.	3,30 » »	1,52 »
4 h.	3,51 » »	1,27 »

0	$2,95 \times 10^{-4}$ M. h. o.	1,14 »
0 h. 10 m.	2,85 » »	1,10 »
0 h. 40 m.	2,08 » »	0,65 »
1 h. 20 m.	3,01 » »	1,08 »

Autant que permet de l'affirmer la précision avec laquelle les résultats sont obtenus, on peut donc conclure que les minima se correspondent. Si l'on admet le processus d'évolution dont il a déjà été question, on est intuitivement conduit à penser que le minimum de chacune de ces courbes

correspond à un maximum pour la surface totale des grains en suspension. Il est facile du reste de montrer que les valeurs qui rendent nulle la dérivée $\frac{dS}{dt}$ annulent aussi les dérivées de la mobilité et de la conductivité du liquide intergranulaire prises, par rapport au temps. En appelant K la conductibilité du liquide intergranulaire et en conservant les mêmes notations, on a :

$$S\sigma + BK' = C^{te}.$$

D'après l'équation de Freundlich :

$$\begin{aligned}\sigma &= AK'^m \\ SAK'^m + BK' &= Q\end{aligned}$$

en dérivant par rapport à t :

$$\frac{dK'}{dt} = - \frac{AK'^m}{mASK'^{m-1} + B} \frac{dS}{dt}$$

$\frac{dK'}{dt}$ s'annule donc en même temps que $\frac{dS}{dt}$. On peut obtenir le même résultat pour la mobilité U, puisque

$$\begin{aligned}U &= k\sigma \\ \sigma &= K'^m\end{aligned}$$

et

19. *Actions de la lumière sur la mobilité.* — Les résultats précédemment obtenus, relatifs à l'influence de la lumière sur la conductibilité du liquide intergranulaire permettaient donc de penser que la lumière aurait une action sur la mobilité des grains et que les différentes radiations se caractériseraient par des effets différents. L'expérience enregistre un effet sensible des différentes radiations. Cet effet est dans le même sens que celui précédemment obtenu pour la conductivité.

Comme l'indiquent les courbes de la fig. 12 on voit nettement que les différentes radiations se caractérisent toujours de la même manière.

Les courbes correspondant aux suspensions exposées aux

radiations de courtes longueurs d'onde, présentent une évolution plus rapide que les courbes correspondant aux suspensions exposées aux radiations de grandes longueurs d'onde. Les suspensions témoins se placent intermédiairement. Il faut signaler que dans le cas de ces courbes les minima présentés par les suspensions exposées aux différentes radiations présentent approximativement des intensités équivalentes.

Il vient naturellement à l'esprit de rapprocher les différen-

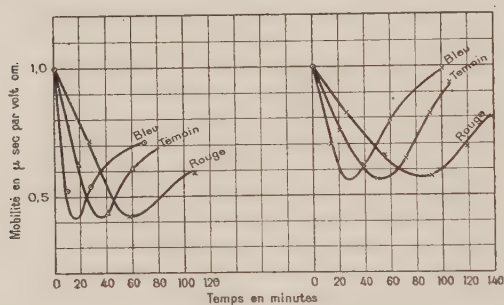


Fig. 12. — Actions de la lumière sur la variation de la mobilité.

tes courbes $I/I_0 = f(t)$ $K' = \varphi(t)$ $U = \psi(t)$ et on est amené à penser en les comparant que le minimum de I/I_0 en fonction du temps doit évidemment correspondre aux minima de K' et de U . La vérification est difficile à effectuer, en raison de l'évolution des suspensions, du temps nécessaire pour effectuer les opérations et les mesures, et surtout de la vitesse très rapide avec laquelle varie I/I_0 au voisinage de son minimum.

VII. — Résumé.

L'étude des différents paramètres caractéristiques des suspensions de soufre : absorption, diamètre et mobilité des grains, conductivité du liquide intergranulaire, permet donc de mettre en évidence l'action antagoniste des radiations du spectre visible. Seules les radiations jaunes n'ont aucune action. Les radiations de courtes longueurs d'onde se manifestent par un effet contraire à celui des radiations de grandes longueurs d'onde ; pour les deux groupes de radiations, l'effet produit est d'autant plus intense que la fréquence est plus différente de la fréquence des radiations inactives.

20. *Influence de la concentration des grains.* — L'intensité de l'effet obtenu par les différentes radiations pour une même fréquence dépend d'un assez grand nombre de facteurs parmi lesquels le nombre de grains par unité de volume. L'expérience montre que l'intensité de l'effet obtenu par une radiation déterminée est d'autant plus faible que la concentration de la suspension est plus élevée. Le résultat s'explique aisément si l'on songe que l'absorption optique est alors considérable, les effets de diffusion prennent une très grande intensité : les premières couches de liquide atteintes par le rayonnement diffusent la majeure partie de la lumière reçue et protègent ainsi les couches intérieures contre l'action du rayonnement.

21. *Influence de la vitesse d'évolution.* — Les suspensions dont la vitesse d'évolution est la plus grande sont beaucoup plus sensibles que les autres à l'action des différents rayonnements.

22. *Influence de la température.* — Des expériences précises n'ont pas pu être effectuées, mais il semble que l'effet produit par la lumière présente un optimum en fonction de la température ; s'il est logique de penser à un rapproche-

ment entre l'absorption du soufre solide et la fréquence des radiations actives, il n'est pas sans intérêt de signaler que Wood ⁽¹⁾ indique que le spectre d'absorption du soufre varie avec la température assez notablement pour que à — 50° le soufre paraisse incolore.

En outre la température accroît la vitesse de précipitation.

(¹) WOOD. *Optique Physique*.

VIII. — Etude sur l'absorption du soufre.

22. *Détermination expérimentale.* — Comme on vient de le voir, l'effet produit par les radiations de courtes longueurs d'onde est d'autant plus intense que la fréquence est plus élevée, alors que l'effet produit par les radiations de grandes longueurs d'onde est d'autant plus intense que la fréquence est petite. Ce résultat correspond très probablement aux proportions dans lesquelles les radiations sont absorbées.

En plaçant devant la fente d'un spectroscope une pellicule de soufre solide de 1 à 2 dixièmes de millimètre d'épaisseur, obtenue en laissant refroidir une goutte de soufre fondu écrasée entre deux lamelles de verre, on constate en fait, qualitativement, que les radiations rouges et les radiations bleues et violettes sont particulièrement absorbées tandis que les radiations jaunes le sont beaucoup moins. Les dissolutions de soufre que l'on peut obtenir avec différents solvants, benzine, chloroforme et, en particulier, sulfure de carbone, présentent une coloration jaune liée aussi à une faible absorption des mêmes radiations.

Les indications spectrophotométriques n'ont pas de valeur intrinsèque, elles ont cependant une valeur comparative, pour cette raison, j'ai effectué au moyen du spectrophotomètre de Féry la détermination du coefficient de transmission $\frac{I}{I_0}$ (rapport de l'intensité I de la lumière transmise à l'intensité I_0 du faisceau incident) pour un certain nombre de radiations du spectre visible. Les pellicules de soufre obtenues par le procédé indiqué plus haut avaient des épaisseurs variant de 0,5 à 2,5 dixièmes de millimètre ; les dissolutions de soufre dans la benzine et le chloroforme étant trop peu colorées, pour donner des résultats précis, je me suis borné à l'étude de la solution de soufre dans le sulfure de carbone (la concentration était 37 gr. 2 de soufre pour 100 gr. de CS_2);

même pour cette concentration la coloration est faible et les mesures d'absorption sont délicates. Il a été tenu compte de l'absorption propre au sulfure de carbone qui, même pur, n'est pas incolore.

Les courbes représentant la variation du coefficient de

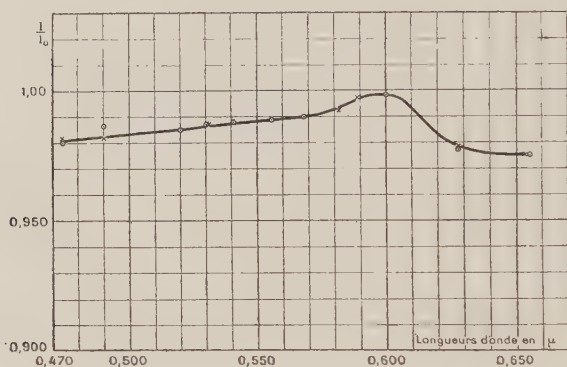


Fig. 13.

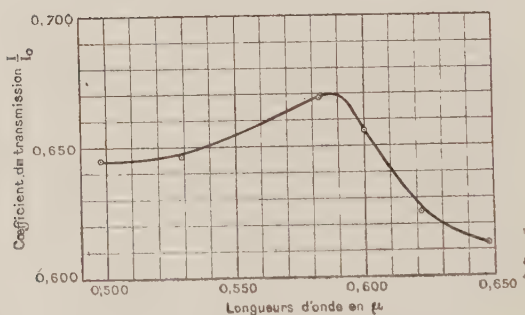


Fig. 14.

transmission avec la longueur d'onde ont des allures tout à fait analogues (fig. 13 et 14). Elles montrent bien que les radiations des extrémités du spectre visible sont les plus absorbées. En outre, il semble, aux erreurs d'expérience

près, que la longueur d'onde correspondant au minimum est la même pour le soufre solide et pour la dissolution dans le sulfure de carbone, elle est voisine de $\lambda = 0,600 \mu$.

Ces résultats conduisent, par analogie, à penser que les grains de soufre d'une suspension ne doivent pas se comporter différemment au point de vue de l'absorption des radiations : les radiations jaunes qui sont inactives sur le processus d'évolution d'une suspension, correspondent à un minimum d'absorption.

IX. — Applications.

23. *Etude de la transformation du soufre soluble en soufre insoluble.* — Depuis longtemps déjà, on sait que sous l'influence de la lumière le soufre dissous dans certains solvants : sulfure de carbone, benzine, tétrachlorure de carbone, se précipite sous forme de soufre insoluble amorphe. Ce soufre amorphe à la longue reprend l'état cristallin. Berthelot ⁽¹⁾ et Lallemand ⁽²⁾ qui, les premiers, étudièrent ce phénomène, mirent en évidence que les radiations les plus actives étaient les radiations de petites longueurs d'onde ; depuis leurs recherches, cette transformation a été l'objet d'un très grand nombre de travaux. C'est ainsi que Rankine ⁽³⁾ trouva que la transformation inverse se produisait spontanément dans l'obscurité.

Wigang ⁽⁴⁾ a montré que les radiations ultraviolettes qui sont les plus actives sont corrélativement très fortement absorbées ; il a, en outre, observé qu'une élévation de température déplace l'équilibre en favorisant la formation de soufre soluble. Toutes ces recherches, en résumé, contiennent les points essentiels suivants : d'une part, les radiations à courtes longueurs d'onde provoquent la transformation S soluble $\rightarrow$ S insoluble ; d'autre part, la réaction inverse S insoluble $\rightarrow$ S soluble se produit spontanément dans l'obscurité et avec une intensité d'autant plus grande que la température est plus élevée.

L'ensemble de ces faits a conduit S.-E. Sheppard dans son livre *Photo Chemistry* à représenter cette transformation par l'équation suivante :



(1) BERTHELOT, *E. R.*, t. CLXX, 941, 1870.

(2) LALLEMAND, *C. R.*, t. CLXX, 182, 1870.

(3) RANKINE, *J. de phys. chem. ges.*, 11. S. 1, 1907.

(4) WIGANG, *Zeit. f. Phys. Chem*, 77. S. 423, 1911.

Ce schéma rentre entièrement dans le cadre de l'équation générale de toute transformation photochimique donnée par M. J. Perrin :



Les résultats exposés dans cette étude sur l'action exercée par la lumière vis-à-vis des suspensions de soufre, et que l'on peut attribuer à une influence des radiations sur les forces de cohésion conduisent à penser que la transformation du soufre soluble en soufre insoluble amorphe est liée à un phénomène tout à fait analogue. Dans ce cas, en effet, une variation dans le sens d'une augmentation des forces de cohésion du soufre dissous provoquerait l'association des molécules dissoutes en granules puis en flocons dont le terme final serait la sédimentation.

Wigang ⁽¹⁾ a étudié à l'ultra-microscope le phénomène S soluble $\rightarrow$ S insoluble. Le processus qu'il a observé est en tout point identique à celui de l'évolution d'une suspension de soufre. L'analogie peut se poursuivre : La transformation S soluble $\rightarrow$ S insoluble est surtout provoquée par les radiations de fréquence élevées ; de même l'évolution d'une suspension de soufre dont le terme ultime est la floculation est aussi très intense pour les radiations de courtes longueurs d'onde. L'action de la température, quoique plus complexe, présente elle aussi une analogie : de même que la réaction S insoluble $\rightarrow$ S soluble est favorisée par une élévation de température, de même une élévation de température en augmentant la solubilité, fait disparaître le trouble formé, à condition toutefois que les grains ne soient pas trop gros. A vrai dire, il existe une légère différence entre les deux phénomènes : les radiations rouges qui se montrent particulièrement actives pour retarder la vitesse d'évolution d'une suspension de soufre n'ont pas d'action sur la transformation S soluble $\rightarrow$ S insoluble. Cette différence tient peut-être à

(1) WIGANG, *Zeit. f. Phys. Chem.*, 77. S. 423, 1911.

l'influence des différents solvants au sein desquels se produit la transformation. Le sulfure de carbone, en effet, n'est pas transparent et son coefficient d'absorption varie avec la longueur d'onde.

Il est permis de penser après ce rapprochement que les deux phénomènes sont régis par la même cause. La transformation S soluble $\rightarrow$ S insoluble serait la conséquence d'une modification des forces de cohésion sous l'influence de la lumière.

24. *Etude de la réaction $2H^2S + O^2 = 2H^2O + 2S$.*—Lorsqu'on abandonne à l'air une solution saturée d'hydrogène sulfuré, au bout de quelque temps le liquide primitivement limpide se trouble. Une suspension de soufre se forme qui présente tous les caractères d'évolution des suspensions de soufre précédemment considérées : les grains d'abord petits diffusent d'abord les radiations de petite longueur d'onde, le liquide paraît rouge par transparence, puis son aspect devient laiteux et au bout d'un temps parfois assez long, il paraît violet par transparence, enfin il finit par sédimenter : Il était raisonnable de penser que la lumière qui modifie la vitesse d'évolution des suspensions de soufre pût accélérer ou retarder l'oxydation de l'hydrogène sulfuré. J'ai dans ce sens effectué quelques expériences et j'ai vérifié que les mêmes radiations intervenaient en produisant les mêmes effets. Les solutions exposées aux radiations bleues sont beaucoup plus rapidement précipitées que celles qui sont laissées dans l'obscurité ; les solutions exposées à l'action des radiations rouges ont au contraire une vitesse d'évolution beaucoup plus lente.

La réaction est retardée et dans certains cas presque arrêtée.

L'étude de la lumière sur cette réaction a été faite en suivant dans le temps la variation de l'exposant n de la longueur d'onde dans la formule de Lord Rayleigh généralisée :

	Solution exposée aux radiations rouges	Solution témoin	Solution exposée aux radiations bleues
	— Limpide	— Limpide	— Limpide
6 h.	+ 1,3	+ 0,9	+ 0,2
24 h.	+ 1,1	— 0,6	— 1,2

M. J. Perrin a montré dans sa théorie photochimique généralisée que l'énergie de toute réaction était égale au produit par une constante universelle de la différence entre les fréquences ν et ν' qui produisent et détruisent cette réaction :

$$Q = H (\nu - \nu').$$

Si on admet que ν représente les radiations bleues puisqu'elles accélèrent l'évolution, tandis que ν' représente les radiations rouges qui retardent la formation de la suspension et en prenant pour ν et ν' les fréquences qui correspondent aux extrémités du spectre visible on peut calculer Q , on trouve ainsi environ 38.000 calories alors que la thermo-chimie indique 58.000 environ. Ce résultat est tout à fait grossier; il n'en est pas moins vrai que cette interprétation tout à fait incomplète et beaucoup trop simpliste conduit cependant à un ordre de grandeur, alors que l'on aurait pu atteindre à un résultat tout à fait quelconque. Il faut signaler malgré tout que cette application de la théorie photochimique pure au cas du soufre est tout à fait grossière, d'abord parce que le soufre présente une courbe d'absorption continue, en outre les valeurs réelles de ν et de ν' sont vraisemblablement différentes et sans doute extérieures au spectre visible : le calcul de $\nu - \nu'$ ne pourrait être effectué qu'en tenant compte du spectre d'absorption du soufre, dans l'infra-rouge et dans l'ultra-violet.

X. — Conclusions.

L'ensemble de ces résultats montre qu'une suspension de soufre évolue avec le temps, la vitesse d'évolution dépendant des conditions de formation. L'étude des différentes propriétés de ces suspensions incite à penser que la précipitation se décompose en deux phases : dans la première, le soufre resté encore en solution dans le liquide intergranulaire se fixe sur la surface des grains qui prennent naissance instantanément quand on étend d'eau la solution acétonique ou la solution alcoolique ; le diamètre grossit alors régulièrement jusqu'au moment où cette fixation des molécules de soufre devenant négligeable, sous le jeu des forces de cohésion les grains s'agglutinent deux à deux, puis des flocons se forment qui sédimentent.

La lumière modifie la vitesse d'évolution ; les radiations de petites longueurs d'onde accélèrent l'évolution et leur action est d'autant plus grande que l'on s'approche davantage du violet extrême du spectre visible ; au contraire les radiations de grandes longueurs d'onde diminuent la vitesse d'évolution et leur action est d'autant plus intense que l'on s'approche davantage du rouge extrême du spectre visible.

Entre ces deux groupes, les radiations jaunes ne produisent aucune modification de l'évolution.

Les radiations les plus actives sont les plus absorbées par le soufre ; les radiations jaunes, inactives, sont peu absorbées.

On peut penser que dans les phénomènes d'adsorption qui mettent en jeu les électrons périphériques des atomes, l'énergie absorbée, quand elle ne se transforme pas en chaleur, peut modifier les états d'équilibre de certains de ces électrons et par suite modifier la cohésion qui dépend vraisemblablement de ces électrons. Les phénomènes d'adsorption qui constituent une manifestation de l'énergie superficielle pour-

raient donc être modifiés. Indépendamment de l'action que la lumière exerce sur la vitesse de fixation des molécules de soufre il se peut, du reste, qu'elle modifie la vitesse d'adsorption des ions qui constituent l'atmosphère ionique des granules.

Les exemples d'actions antagonistes des radiations sont nombreuses. L'action bien connue des rayons les moins réfrangibles du spectre sur les substances phosphorescentes est classique. Récemment, J.-L. Pech ⁽¹⁾ en étudiant l'action de la lumière sur le blanchiment du coton brut humide, a montré que ce phénomène était produit par les rayons violets et ultra-violets, et qu'on pouvait l'empêcher de se produire en faisant agir en plus sur le coton en expérience un faisceau lumineux riche en infra-rouge.

25. — On peut essayer de rattacher cette action antagoniste de deux groupes de radiation sur le soufre à la photo-électricité de cette substance.

L'augmentation de la conductibilité du soufre sous l'action de la lumière a été signalée par Bates ⁽²⁾ qui s'est borné à observer une augmentation de la décharge spontanée d'un électroscope à isolant de soufre quand on le place dans une vive lumière solaire.

Plus récemment M. Maurice Curie ⁽³⁾ a déterminé par une méthode électrométrique l'augmentation de conductibilité du soufre pulvérisé quand on l'éclaire avec des radiations de différentes longueurs d'onde. Les nombres suivants sont extraits de ses expériences :

(1) J.-L. PECH. *C. R.*, p. 1270, t. CLXX, n° 21.

(2) BATES. *J. de Physique*, 1911.

(3) M. CURIE. *C. R.*, t. CLXXIV, p. 550, 1922.

	Courant spontané à l'obscurité	Courant avec éclairage
Ecran ne laissant pas- ser que les radia- tions infra-rouges.	—	Effet nul
Ecran rouge	$0,10 \times 10^{-12}$ amp.	$0,36 \times 10^{-12}$ amp.
Ecran vert	0,34 »	2,40 »
Ecran jaune	0,29 »	5,01 »
Ecran bleu	0,26 »	4,90 »

En gros, ces résultats montrent que l'augmentation de la conductibilité du soufre doit croître avec la fréquence de la radiation excitatrice, ce qui est conforme à la théorie générale de la photo-électricité. Il est vraisemblable, donc, d'imaginer que cette augmentation de la conductibilité est due à l'arrachement d'un électron sous l'action de la lumière excitatrice.

Si on essaie de rapprocher ces résultats des faits relatifs à l'action antagoniste de deux groupes de radiations dans l'étendue du spectre visible sur des suspensions de soufre on arrive à se faire une idée du processus d'action de la lumière.

Les radiations de fréquences élevées peuvent arracher un électron, ou tout au moins elles peuvent l'écarter beaucoup de sa position d'équilibre, elles modifient ainsi l'édifice électronique autour du noyau et par ce fait produisent une variation des forces de cohésion ; les radiations de basse fréquence au contraire mettent en jeu un quantum d'énergie insuffisant pour déplacer beaucoup l'électron, elles se contentent de l'écarter un peu de sa position d'équilibre, on peut ainsi imaginer que cet électron atteint une orbite sur laquelle il n'est pas en équilibre et d'où il retombe sur une orbite stationnaire stable de rayon inférieur à celle de départ, on comprend aisément que cette modification dans la structure électronique de l'atome puisse produire dans le jeu des forces de cohésion une modification de sens contraire à celle produite par les radiations de fréquences élevées. Quant aux radiations jaunes qui d'après la théorie photoélectrique doivent exercer

une action excitatrice comprise entre les radiations rouges et les radiations bleues, on peut s'expliquer qu'elles puissent malgré cela rester inactives. Il suffit de se rappeler que le soufre présente précisément à leur égard un minimum d'absorption, ce qui permet de concevoir que l'effet photoélectrique produit par elles doit être extrêmement faible en raison de la très faible quantité d'énergie qu'elles abandonnent par leur passage à travers le soufre. L'augmentation de l'effet quand on s'éloigne des radiations jaunes vers les petites longueurs d'onde serait liée à l'intensité de l'absorption et à l'intensité de l'effet photoélectrique, ces deux facteurs augmentent quand on se rapproche de l'extrémité du spectre visible; l'augmentation de l'effet quand on s'éloigne des radiations jaunes vers les rouges serait liée uniquement à l'intensité de l'absorption.

26. *Analogie avec la température.* — L'action de la température sur l'évolution des suspensions de soufre est extrêmement sensible.

Une élévation de température accélère la sédimentation des grains, c'est-à-dire qu'une élévation de température accroît la vitesse d'évolution de la suspension. Si l'on compare à cette action celle des radiations, on reconnaît immédiatement le parallélisme déjà mis en lumière par MM. Berthelot et Gauduchon entre l'action des courtes longueurs d'onde et celles des hautes températures. Les radiations de grandes longueurs d'onde produisent au contraire le même résultat qu'un abaissement de température.

On peut en définitive conclure que la lumière peut intervenir dans les phénomènes d'adhésion et qu'il existe dans le spectre visible des radiations exerçant des actions antagonistes ce qui est en accord avec la théorie de M. J. Perrin. Pensant qu'elle pouvait avoir une action plus étendue sur les phénomènes d'adsorption, j'ai alors étudié son action sur l'électrisation d'adsorption.

DEUXIÈME PARTIE

ACTIONS DE LA LUMIÈRE SUR L'ADSORPTION DES IONS PAR LA GOMME-GUTTE ET LE MASTIC

XI. — Adsorption.

Afin de chercher à mettre en évidence l'action possible du rayonnement sur l'adsorption des ions, j'ai effectué d'abord quelques expériences de cataphorèse en produisant de l'osmose électrique à travers un faisceau de tubes capillaires éclairés latéralement par un faisceau lumineux : les résultats furent négatifs.

J'ai pensé alors qu'il pourrait être possible d'étudier cette action en utilisant des suspensions. Le choix de la suspension devait être guidé :

1^o Par sa stabilité ;

2^o Par l'absorption de la matière constituant le grain à l'égard des radiations du spectre visible.

Pour ces deux raisons, les suspensions adoptées furent le mastic et la gomme-gutte. Elles sont, en effet, toutes deux constituées par une suspension de billes de diamètre invariable ; en outre, les substances qui les constituent absorbent surtout les radiations rouges et les radiations bleues.

27. *Spectrophotométrie de la gomme-gutte et du mastic.*

— La gomme-gutte et le mastic se prêtent facilement à l'étude spectrophotométrique. Elles donnent avec les solvants (alcool, acétone,) des dissolutions concentrées dont la coloration est très nette. En outre à l'état solide, elles présentent la transparence d'un verre. Les granules de mastic diffèrent cependant légèrement de ceux de gomme-gutte ; les premiers sont assez peu résistants, et s'écrasent par pression

sous la lamelle du couvre-objet tandis que les seconds se comportent comme de véritables billes de verre et se fragmentent en morceaux quand on leur fait subir la même opération.

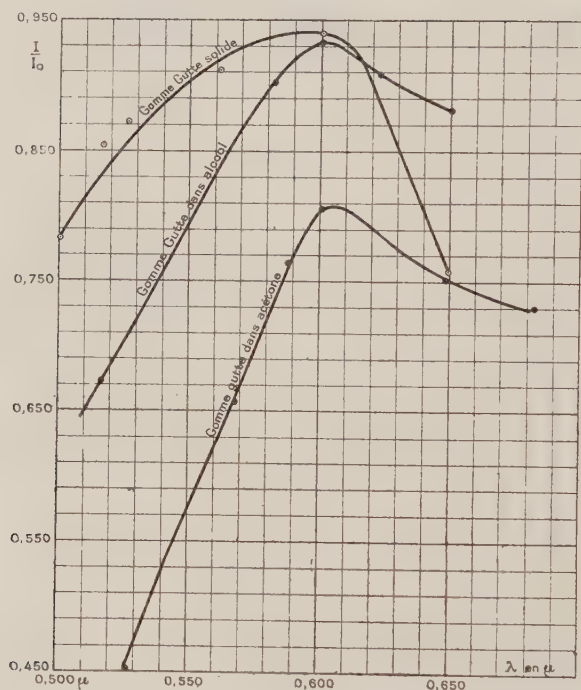


Fig. 15.

On peut obtenir des lamelles solides et transparentes de ces deux substances, en laissant évaporer à l'étuve dans une cuve dont le fond est constitué par une paroi optiquement plane des solutions concentrées de gomme-gutte ou de mastic dans l'alcool ou dans l'acétone ; pour la gomme-gutte on peut encore arriver au même résultat en laissant refroidir sur une lamelle de verre un peu de cette substance étalée par chauffage.

J'ai étudié au spectrophotomètre l'absorption de la gomme-gutte et du mastic. Les mesures d'absorption ont été effectuées pour diverses dissolutions de ces substances et pour des lamelles solides obtenues comme il vient d'être indiqué.

Les résultats sont les suivants : les radiations voisines du jaune sont moins absorbées que les radiations correspondant aux extrémités du spectre visible ; en outre la longueur d'onde correspondant à ce minimum d'absorption, aux erreurs d'expérience près, semble être indépendante de l'état sous lequel la substance est examinée.

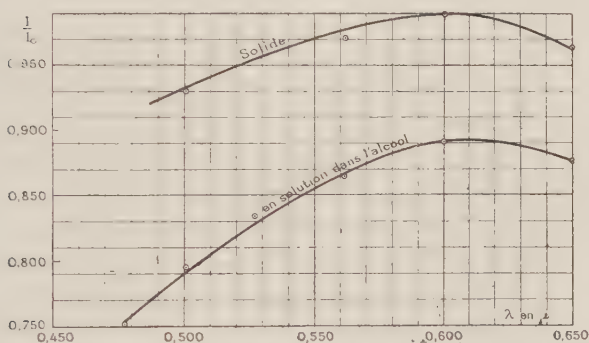


Fig. 16.

Les courbes de la figure 15 traduisent ces résultats pour la gomme gutte.

Les courbes des coefficients de transmission des dissolutions dans l'alcool et l'acétone sont tout à fait semblables ; celle de la gomme-gutte à l'état solide a une allure légèrement différente, néanmoins elle présente comme ces dernières un maximum ; en outre la longueur d'onde correspondant aux trois maximum est vraisemblablement la même et voisine de 0,600 μ .

Ces observations permettent donc de penser que les grains d'une suspension de gomme-gutte ne doivent pas au point

de vue de l'absorption de la lumière se comporter différemment, naturellement, il est entendu qu'il doit être fait abstraction dans ce cas de la perte de lumière due aux phénomènes optiques : diffraction, réflexion, diffusion, que présentent les grains de toute suspension.

L'étude spectrophotométrique du mastic conduit à des résultats analogues. Les courbes de la figure 16 manifestent aussi pour cette substance l'existence d'un minimum d'absorption pour des radiations voisines des radiations jaunes ; ce minimum doit être vraisemblablement voisin de 0,600 μ mais il est moins facile d'en définir la position que dans le cas de la gomme-gutte.

28. *Etablissement de l'équilibre.* — Je me suis ensuite assuré que le phénomène de fixation des ions ne se produisait pas instantanément.

Les équilibres d'adsorption ne sont jamais instantanés. Schmidt ⁽¹⁾ qui a effectué un grand nombre de recherches sur les phénomènes d'adsorption a observé dans certains cas des régimes qui pour des corps poreux pouvaient avoir un temps d'établissement variant de quelques minutes à 196 heures. Lagergren ⁽²⁾ a représenté l'établissement de l'équilibre d'adsorption en fonction du temps par une relation exponentielle.

On retrouve le même phénomène quand on cherche à étudier l'adsorption des ions sur des grains de mastic ou de gomme-gutte. Si on introduit des électrolytes dans le liquide intergranulaire, l'atmosphère ionique du grain est modifiée et l'intensité de cette action dépend essentiellement de la concentration et de la valence du cation (car le mastic et la gomme-gutte constituent des suspensions négatives). Les ions H qui sont monovalents sont beaucoup plus actifs que

(1) SCHMIDT. *Zeit. f. Phy. Chem.*, t. LXXIV, p. 689, 1910.

(2) LAGERGREN. *Bigh. t. K. Svenska. A. K. Hand.*, 24 ; 2, nos 4 et 5 (1899).

les autres, ils ont une activité qui est comprise entre les ions bivalents et les ions trivalents. Les règles de l'électrisation d'adsorption ont été formulées par M. J. Perrin ⁽¹⁾. Si la quantité d'électrolyte introduite est supérieure à une valeur critique les grains s'agglutinent; mais quand on emploie des doses inférieures à la dose d'agglutination, la suspension ne subit aucune modification, ni macroscopique, ni microscopique.

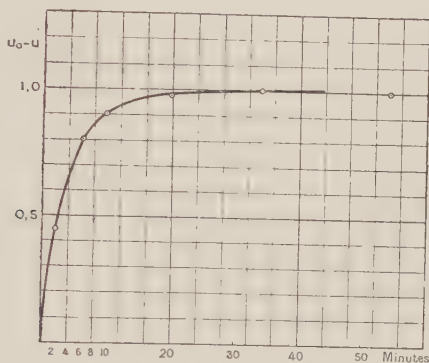


Fig. 17.

rique; l'électrisation d'adsorption varie mais cette modification n'est pas instantanée. On peut mettre en évidence l'influence du temps en suivant dans le temps la vitesse de déplacement des grains dans un champ électrique. J'ai ainsi trouvé que l'équilibre ne se produit pas instantanément, comme l'indique la courbe de la figure 17 ⁽²⁾, la mobilité varie suivant une courbe dont la forme est représentée par l'équation

$$U_0 - U = A(1 - e^{-bt}).$$

La variation est d'autant plus rapide que b qui représente le coefficient angulaire de la tangente à l'origine est grand. Ce coefficient varie beaucoup avec la concentration des ions;

⁽¹⁾ J. PERRIN. *J. de Ch. Ph.*, 1904.

⁽²⁾ Ces résultats ont été obtenus pour $\text{HCl} : \text{N} \times 0,00097$.

plus la concentration des ions est élevée plus l'évolution est rapide. Comme les déterminations microscopiques nécessitent un nombre assez grand de *mesures*, elles ne sont pas instantanées, les points de la courbe correspondant aux premières minutes ne sont donc obtenues qu'avec une assez faible précision. Quand la concentration des ions introduits est voisine de la concentration d'agglutination, l'évolution est extrêmement rapide, et dans certains cas, insaisissable.

Le coefficient *b* varie aussi beaucoup avec la température. Une élévation de température accroît notablement la vitesse d'adsorption tandis qu'un abaissement de la température la diminue.

Quelques expériences préliminaires m'ayant montré que la lumière agissait sur l'adsorption par le grain des ions introduits dans le liquide intergranulaire, j'ai d'abord étudié l'adsorption de différents ions par des grains de gomme-gutte et de mastic.

29. *Influence de différents ions H^+ , La^{+++} , Al^{+++} , Ba^{++} , Mg^{++} , K^+ , Na^+ .*— Les suspensions de gomme-gutte et de mastic sont constituées par des granules négatifs. La charge de ces granules est modifiée quand on introduit dans le liquide des ions positifs l'effet est d'autant plus accusé que la valence de l'ion est élevée. Quand l'abaissement de la charge atteint une certaine valeur la stabilité de la suspension est détruite, l'agglutination s'annonce, les grains se soudent entre eux et les flocons ainsi formés ne tardent pas à sédimenter. Comme on l'a vu, l'abaissement de la charge n'est pas instantané, l'établissement de l'équilibre n'est définitivement réalisé qu'au bout d'un certain temps qui peut atteindre 30 minutes et qui est d'autant plus court que la concentration des ions actifs est élevée.

Avant de chercher l'influence des différents rayonnements, j'ai étudié la variation de la mobilité des grains par l'addition d'électrolytes différents et en fonction de la concentration de ces électrolytes.

L'adsorption des différents ions pour différentes concentrations a été déterminée pour les acides $\text{SO}_4\text{H}^2 - \text{HCl}$ pour des ions trivalents : La^{+++} et Al^{+++} ; pour des ions bivalents : Ba^{++} et Mg^{++} et pour des ions monovalents K^+ et Na^+ ; comme l'indiquent les courbes de la figure 18 la valence de l'ion joue un grand rôle. Ces courbes ont été obtenues en portant

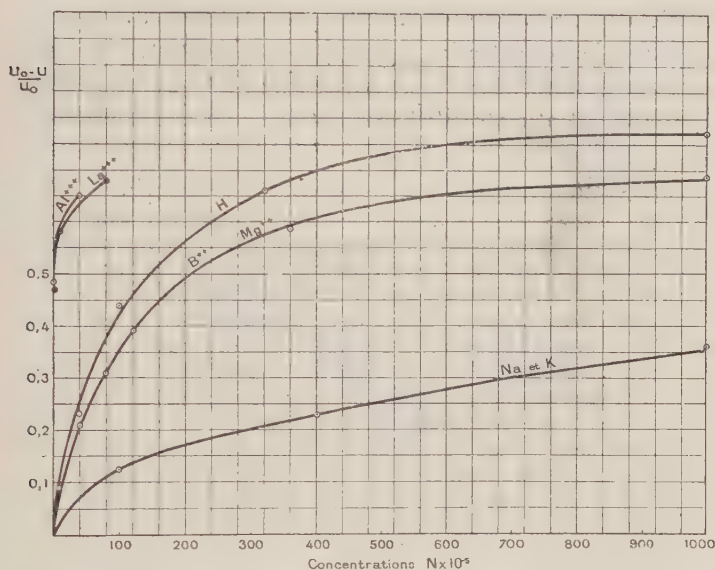


Fig. 18.

en abscisses les valeurs des différentes concentrations exprimées en concentrations moléculaires par litre, et en ordonnées la valeur de la différence $\left(1 - \frac{U}{U_0}\right)$ dans laquelle U représente la mobilité du granule et U_0 sa mobilité avant l'addition d'électrolyte. Quand on se borne en effet à représenter la variation de la différence $U_0 - U$ on a pour une même électrolyte des courbes qui ne coïncident pas toujours. En effet, bien que les suspensions soient dans chaque cas obtenues en diluant avec la même quantité d'eau une même quantité

d'une solution mère de gomme-gutte, la valeur de U_0 présente quelquefois de légères différences dues peut-être aux traces d'impuretés contenues dans les éprouvettes. Mais en construisant les courbes avec la quantité $\frac{U_0 - U}{U_0}$ c'est-à-dire $\left(1 - \frac{U}{U_0}\right)$, on retrouve pour un même électrolyte des courbes qui à la même température coïncident parfaitement.

Quand la concentration augmente notablement, l'abaissement de la mobilité finit par devenir tout à fait négligeable, la limite est atteinte généralement pour une concentration

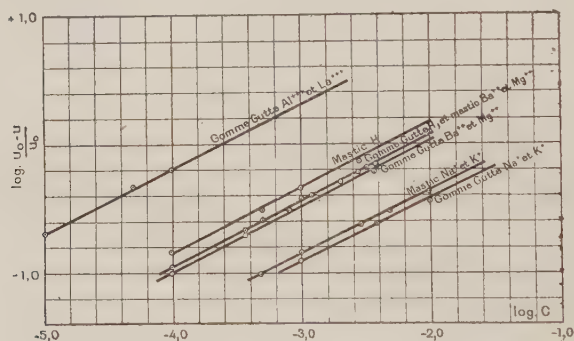


Fig. 19.

qui est voisine de la concentration susceptible d'amorcer l'agglutination.

Mais si au lieu de porter en abscisses non plus la concentration moléculaire du sel dissous, mais les concentrations en ions en tenant compte du coefficient d'ionisation du sel à chaque dilution correspondante, la mobilité des sphérules croît constamment avec la concentration en ions, tant qu'on reste au-dessous de la dose d'agglutination.

Si on étudie ces dernières courbes en coordonnées logarithmiques on voit que l'on obtient approximativement des droites, à condition toutefois de ne considérer que les concen-

trations inférieures à celles qui provoquent l'agglutination : en outre, ces droites sont d'autant plus nettes que l'on diminue la concentration des grains, c'est-à-dire la surface d'adsorption. Enfin, elles ont toutes même coefficient angulaire.

Les résultats sont mis en évidence figure 19.

Pour la gomme-gutte comme pour le mastic, les ions monovalents Na et K conduisent à des résultats identiques, ainsi que les ions divalents Mg et Ba ; les ions trivalents La et Al présentent quelques divergences, cela tient sans doute à l'hydrolyse des sels d'aluminium. Du reste, les ions trivalents vérifient difficilement les droites obtenues en coordonnées logarithmiques.

Les concentrations sont, en effet, dans ce cas pour la plupart supérieures aux doses d'agglutination. Cependant on voit que les deux premières mesures donnent en coordonnées logarithmiques une droite approximativement parallèle à celles correspondant à l'adsorption des ions H, Ba, Mg, K et Na.

En définitive, on a donc :

$$\log \left(1 - \frac{U}{U_0} \right) = p \log C + K.$$

Les droites obtenues avec la gomme-gutte sont parallèles entre elles et à celles que l'on obtient pour le mastic ; le coefficient angulaire est voisin de $\frac{1}{2}$.

$$\left(1 - \frac{U}{U_0} \right) = AC^p.$$

Le coefficient p est indépendant de la nature du cation adsorbé et de celle de la surface qui le fixe ; le coefficient A varie au contraire avec ces deux facteurs. Pour chaque substance, le coefficient A est d'autant plus grand que la valence de l'ion est élevée, excepté pour l'ion H, dont l'activité est comprise entre celle des ions trivalents et celle des ions

divalents ; en outre, on vérifie grossièrement si on appelle A_1 , A_2 , A_3 les valeurs du coefficient A pour les ions monovalents, bivalents et trivalents que l'on a :

$$A_2 = A_1^2, \quad A_3 = A_1^3.$$

Enfin, les coefficients A correspondant à la gomme-gutte sont moins élevés que ceux trouvés pour le mastic.

Cela est en rapport avec la seule différence que présentent entre elles ces suspensions : la stabilité plus faible des grains de mastic. L'adsorption pour une même concentration en ions est plus intense pour le mastic que pour la gomme-gutte. Les valeurs de la constante A figurent dans le tableau suivant :

Mastic		Gomme-gutte	
Nature de l'ion adsorbé	$p = \frac{1}{2}$	Nature de l'ion adsorbé	$p = \frac{1}{2}$
$\text{Na}^+ ; \text{K}^+$	$A = 3,6$	$\text{Na}^+ ; \text{K}^+$	$A = 3,2$
$\text{Ba}^{++} ; \text{Mg}^{++}$	$A = 12,6$	$\text{Ba}^{++} ; \text{Mg}^{++}$	$A = 10,4$
La^{+++}	$A = 47 (?)$	La^{+++}	$A = 31,6$
H^+	$A = 14,4$	H^+	$A = 12,6$

On peut, au moyen de ces résultats, déterminer la quantité d'ions fixée par les granules en fonction de la concentration. Si on représente par x la quantité adsorbée par unité de surface, par c , la concentration du corps adsorbé dans le liquide et par $\frac{d\alpha}{dc}$ la dérivée de l'énergie superficielle par rapport à c , la relation de Gibbs donne x :

$$x = - \frac{c}{RT} \frac{d\alpha}{dc}.$$

Elle montre que si l'énergie de surface croît avec la concentration, celle-ci est moindre à la surface qu'à l'intérieur ; si l'énergie de surface décroît quand la concentration augmente, il y a, au contraire, accumulation du corps dissous à la surface.

Mais nous sommes en mesure de calculer $\frac{d\alpha}{dc}$. Quand on

fait varier la concentration en ions du liquide intergranulaire, l'atmosphère ionique qui entoure chaque granule est elle-même modifiée; cette modification se manifeste, comme on l'a vu, en étudiant la mobilité des grains dans le champ électrique. Si on appelle V la différence de potentiel de la couche double qui entoure le grain, la mobilité U est liée à cette différence de potentiel par la relation :

$$U = \frac{KHV}{4\pi\eta}$$

dans laquelle K représente le pouvoir inducteur spécifique, H le champ électrique et η le coefficient de viscosité.

L'introduction d'ions de signe inverse à celui du granule modifie l'atmosphère ionique de ce dernier et vraisemblablement diminue l'épaisseur de la couche double; la différence de potentiel V varie ainsi dans le même sens.

La tension superficielle est le résultat d'une part des forces de cohésion, d'autre part des forces électriques. Comme on l'a vu, ces deux facteurs d'action exercent des effets antagonistes. Si on appelle dW_c l'accroissement d'énergie potentielle de cohésion pour une variation dS de surface, le terme relatif aux forces de cohésion est :

$$\alpha_c = \frac{dW_c}{dS}.$$

En appelant dW_e la variation d'énergie potentielle électrique pour une variation de surface dS le terme relatif aux forces électriques est :

$$\alpha_e = \frac{dW_e}{dS}$$

$W_e = \frac{1}{2} CSV^2$ en appelant : C capacité par unité de surface et V différence de potentiel de la couche double.

$$\alpha_e = \frac{1}{2} CV^2 = \frac{1}{2} \sigma V,$$

σ étant la densité de charge.

La tension superficielle sera alors :

$$\alpha = \frac{dW_e}{dS} - \frac{dW_e}{dS} = \alpha_e - \frac{1}{2} \sigma V$$

$$\frac{d\alpha}{dc} = - \frac{1}{2} \sigma \frac{dV}{dc}.$$

Mais nous avons vu que $\frac{dV}{dc} = \frac{dU}{dc}$, U étant la mobilité du grain. Les résultats expérimentaux relatifs à la variation de la mobilité avec la richesse ionique du liquide intergranulaire permettent de penser que la variation de V en fonction de la concentration c est donnée par une relation :

$$V = Kc^p,$$

dans laquelle p est indépendant de la nature de l'ion et de la surface et voisin de $\frac{1}{2}$.

On a donc :

$$\frac{dV}{dc} = pKc^{p-1}, \quad \text{d'où : } \frac{d\alpha}{dc} = -Kc^{p-1}.$$

En transportant cette valeur dans l'équation de Gibbs :

$$x = \frac{c}{RT} Kc^{p-1} = K'c^p.$$

On retrouve ainsi la relation de Freundlich, dans laquelle le coefficient p a pour valeur $\frac{1}{2}$.

30. *Actions des radiations.* — Pour mettre en évidence l'action de la lumière sur l'équilibre d'adsorption des ions, j'ai songé à la détermination de la mobilité du grain dans le champ électrique ; on a vu, en effet, que cette mobilité était déterminée par la relation :

$$U = \frac{KHV}{4\pi n}.$$

Pour faire logiquement et systématiquement cette étude, il eut été nécessaire de déterminer la variation avec le temps de la mobilité de différentes suspensions soumises à diffé-

rents rayonnements. Le temps de l'établissement de l'équilibre étant comme on l'a vu compris entre 20 et 35 minutes, ce temps était trop court pour permettre de faire plus d'une fois la détermination de la mobilité d'une série de suspensions exposées à des rayonnements différents. En outre, la mesure de la mobilité n'est pas instantanée, elle nécessite un temps qui peut être de l'ordre de quelques minutes. Si l'on avait voulu suivre la variation de la mobilité avec le temps, il en serait résulté une incertitude assez considérable sur la valeur des temps correspondant aux mobilités observées. Aussi, ai-je préféré me borner à comparer entre elles les mobilités des suspensions soumises aux divers rayonnements, ces mobilités étant déterminées au bout d'un temps supérieur au temps d'établissement de l'équilibre d'adsorption. Cette étude a été effectuée sur le mastic et la gomme-gutte, en faisant varier à la fois la nature du cation et la concentration de ce dernier.

Les ions étudiés ont été : H, La, Al, Ba, Mg, K et Na.

Dans tous les cas, les radiations du spectre visible agissent très différemment. Les radiations bleues et les radiations rouges ont des actions antagonistes.

Les résultats sont analogues pour la gomme-gutte et le mastic.

Représentons par U_{λ} la mobilité des granules des suspensions exposées aux radiations λ (rouge), $U_{\lambda'}$ celle correspondant des suspensions exposées aux radiations λ' (bleu), U_0 la mobilité des suspensions témoins laissées dans l'obscurité, ces trois valeurs représentant la mobilité des suspensions après une demi-heure d'exposition, c'est-à-dire une demi-heure après l'introduction de l'électrolyte considéré. On peut admettre que l'équilibre de l'adsorption est alors établi. L'effet produit par la radiation considérée λ peut être mesuré

par la valeur du rapport $\frac{U_{\lambda}}{U_0}$.

On trouve que ce rapport est plus grand que l'unité pour les suspensions exposées aux radiations de basse fréquence ; il est au contraire plus petit que l'unité pour celles qui sont soumises à l'action des radiations de fréquence élevée.

Par rapport aux témoins, les radiations de petites longueurs d'onde accroissent la quantité d'ions fixée tandis que les radiations de grandes longueurs d'onde la diminuent.

J'ai étudié l'influence de la concentration des ions étudiés sur l'effet produit. Dans tous les cas étudiés, cette influence est la même. La valeur de l'effet croît avec la concentration jusqu'à une concentration optimum pour s'annuler pour une concentration voisine de celle qui produit l'agglutination de la suspension.

Les chiffres suivants ont été trouvés pour les différents cations :

Gomme-gutte :

SO_4H^2	$\frac{U_\lambda}{U_0}$	$\frac{U_\lambda}{U_0}$
$N \times 0,000046$	1,08	0,9
$N \times 0,00023$	1,31	0,70
$N \times 0,00092$	1,05	0,75
$N \times 0,0087$	1,05	0,98 (agglutination)

HCl

$N \times 0,0001$	1,01	0,95
$N \times 0,0004$	1,30	0,72
$N \times 0,002$	1,10	0,86

$\text{La}^{+++} : (\text{No}^3)^3\text{La}$

$N \times 0,00001$	1,03	0,96
$N \times 0,0001$	1,10	0,89
$N \times 0,0003$	1,30	0,72
$N \times 0,001$	1,00	1,02 (agglutination)

$\text{Al}^{+++} : (\text{SO}_4)^3\text{Al}^2$

$N \times 0,00001$	1,00	0,95
$N \times 0,0001$	1,2	0,87
$N \times 0,002$	1,30	0,74
$N \times 0,006$	1,00	1,00 (agglutination)

$\text{Ba}^{++} : \text{BaCl}^2$

$N \times 0,0001$	1,10	0,85
$N \times 0,001$	1,10	0,75
$N \times 0,01$	1,00	0,97 (agglutination)

 $\text{Mg}^{++} : \text{MgCl}^2$

$N \times 0,0001$	1,1	0,87
$N \times 0,001$	1,2	0,69
$N \times 0,01$	1,00	0,96 (agglutination)

 $\text{K}^+ : \text{KCl}$

$N \times 0,0001$	1,00	1,00
$N \times 0,001$	1,10	0,87
$N \times 0,01$	1,20	0,65
$N \times 0,07$	1,00	1,00 (agglutination)

 $\text{Na}^+ : \text{NaCl}$

$N \times 0,0001$	1,00	1,00
$N \times 0,001$	0,8	1,1
$N \times 0,01$	0,69	1,15
$N \times 0,1$	—	— (agglutination)

Mastic. — Les valeurs indiquées pour $\frac{U_{\lambda}}{U_0}$ correspondent approximativement à l'optimum d'effet.

Electrolyte	Concentration	$\frac{U_{\lambda}}{U_0}$	$\frac{U_{\lambda'}}{U_0}$
		(rouge)	(bleu)
SO_4H^2	$N \times 0,000228$	1,40	0,70
HCl	$N \times 0,000380$	1,30	0,68
$(\text{NO}_3)\text{La}$	$N \times 0,000250$	1,32	0,70
$(\text{SO}_4)^3\text{Al}^2$	$N \times 0,000153$	1,20	0,80
BaCl^2	$N \times 0,0040$	1,30	0,80
NaCl	$N \times 0,01$	1,20	0,80
KCl	$N \times 0,01$	1,22	0,78

L'ensemble de ces résultats montrent que l'effet produit par la radiation à laquelle est exposée la suspension passe par un optimum pour une concentration voisine de la concentration qui agglutine les grains.

Quelle que soit la valence des ions adsorbés, aux erreurs d'expériences près, l'intensité maxima de l'action produite

par la radiation à laquelle la suspension est exposée est la même. L'effet optimum oscille en effet entre 25 et 30 o/o mais les résultats précédents n'indiquent aucune variation systématique avec la valence du cation adsorbé. L'allure de cette variation et l'existence d'un optimum s'explique aisément si l'on songe que la vitesse d'adsorption est d'autant plus élevée que la concentration en cation est grande. Or, le temps que nécessitent les diverses opérations : addition d'électrolyte, remplissage des flacons et leur mise en place dans le thermostat peut être plus ou moins importante. Lorsque la concentration en électrolyte est voisine de la concentration critique d'agglutination, l'adsorption se produit très rapidement et lorsque les suspensions sont exposées à l'action des radiations, l'équilibre est déjà établi. D'autre part, lorsque les concentrations en électrolyte sont très faibles, l'effet produit est extrêmement petit, si la lumière produit donc une modification, elle ne peut être qu'extrêmement faible. C'est ainsi que son action doit se manifester par l'existence d'un optimum.

On peut essayer de tracer les courbes d'adsorption d'ions pour des suspensions soumises à l'action de divers rayonnements. Si on utilise les coordonnées logarithmiques, on vérifie en gros que l'on a une droite représentée par une équation :

$$\log \left(1 - \frac{U_{\lambda}}{U_0} \right) = Kp \log C,$$

dans laquelle U_{λ} représente la mobilité des grains de la suspension soumise au rayonnement de longueur d'onde λ pour une concentration en ion C et U_0 la mobilité avant l'introduction de l'électrolyte. Les concentrations supérieures à celles pour laquelle l'optimum d'effet est obtenu ne vérifient pas cette relation linéaire.

On a donc :

$$\left(1 - \frac{U_{\lambda}}{U_0} \right) = AC^p.$$

Le coefficient p est le même pour toutes ces courbes, il est indépendant de l'ion considéré, de la longueur d'onde du rayonnement et aussi de la nature de la suspension, il est toujours approximativement égal à $\frac{1}{2}$.

Les coefficients A correspondant au mastic sont supérieurs à ceux que l'on obtient pour la gomme-gutte. En outre, pour chaque substance et pour chaque ion considéré, le coefficient A_0 correspondant aux suspensions soustraites à l'action de tout rayonnement, a une valeur intermédiaire à celles obtenues pour les suspensions exposées aux radiations rouges et pour des suspensions exposées aux radiations bleues.

En raison du nombre limité de déterminations pour chaque courbe d'adsorption, la vérification de la formule précédente comporte une certaine imprécision.

Il semble, en outre, que l'on puisse trouver une relation entre l'effet produit par la lumière et l'action de l'électrolyte. Soit, en effet, U_λ la mobilité de la suspension avec l'électrolyte et soumise aux radiations de longueurs d'onde λ . U_0 la mobilité en l'absence d'électrolyte et à l'obscurité et U' la mobilité de la suspension additionnée d'électrolyte mais laissée dans l'obscurité, on vérifie pour chaque longueur d'onde :

$$\frac{U_0 - U_\lambda}{U_0 - U'} = \text{constante} :$$

l'effet dû à la lumière par unité d'action de l'électrolyte est constant. Ceci est tout à fait conforme aux résultats exposés plus haut qui montre que :

$$1 - \frac{U_\lambda}{U_0} = A_\lambda C^p \text{ et } 1 - \frac{U'}{U_0} = A' C^p$$

en divisant membre à membre ces deux relations, on trouve en effet :

$$\frac{U_0 - U_\lambda}{U_0 - U'} = \frac{A_\lambda}{A'} = C^p$$

pour un électrolyte et une fréquence de rayonnement déterminés.

31. *Influence de la température.* — La modification produite par la lumière est d'autant plus faible que la température des suspensions soumises aux différents rayonnements est élevée. Aux environs de $+6^{\circ}$ l'effet observé est suivant les cas 1,5 à 2 fois plus intense qu'à 28° . La moyenne des résultats expérimentaux indique que à 6° l'effet est de 35 o/o environ, tandis qu'à 28° il n'est plus que de 20 o/o ; ce résultat est sans doute la conséquence de ce fait que la température accélère le processus d'adsorption. On vérifie du reste assez grossièrement que la position de l'optimum est déplacé vers les faibles concentrations quand la température s'élève.

32. *Influence de la concentration des grains.* — Aux erreurs d'expériences près, on observe quand on étudie l'influence du nombre de grains par cm^3 , que les suspensions très concentrées sont presque insensibles à l'action des différentes radiations. Ce résultat est tout à fait logique : les couches superficielles frappées par le rayonnement protègent les parties intérieures contre l'action de la lumière.

33. *Instabilité de la modification produite.* — La modification produite par le rayonnement sur l'équilibre d'adsorption n'est pas stable : dès que l'on soustrait la suspension à l'action de la lumière à laquelle elle était exposée, la modification produite disparaît lentement et la disparition est à peu près complète au bout d'un temps qui peut varier suivant les cas de 3 à 5 heures.

La mobilité des grains de la suspension soumise à l'action des radiations rouges diminue pour atteindre la valeur de la mobilité de la suspension témoin ; au contraire la mobilité des grains de la suspension soumise aux radiations bleues croît pour atteindre la même limite. Aux erreurs d'expériences près, cette variation est exponentielle.

Une fois que l'équilibre se trouve ainsi établi, si on soumet de nouveau les flacons à l'action des radiations, on ne produit plus aucune modification.

XII. — Agglutination.

ACTIONS DE LA LUMIÈRE

*L'agglutination des grains de gomme-gutte
et de mastic.*

34. *Critérium de l'agglutination.* — Quand on ajoute des électrolytes à une suspension ou à une solution colloïdale, pour une concentration convenable les granules s'agglutinent. Généralement la valence des ions de signe inverse à celui des granules a une influence prépondérante.

Beaucoup d'auteurs indiquent, quand ils étudient l'agglutination ou la précipitation des colloïdes et des suspensions, une concentration minima d'électrolytes produisant le phénomène, sans préciser les conditions dans lesquelles il a lieu. Cependant l'influence de la température est considérable, en effet la variation de température agit de différentes manières : elle diminue la viscosité, elle augmente l'énergie cinétique des grains et accroît la vitesse d'adsorption. En outre, le phénomène de l'agglutination varie beaucoup en fonction du temps. Si l'on étudie par exemple l'agglutination de suspensions de gomme-gutte et de mastic, on peut avoir toute une gamme de phénomènes se produisant en des temps variant de quelques secondes à quelques heures. On ne peut dans ce cas parler d'agglutination instantanée car le phénomène macroscopique d'agglutination est toujours précédé d'une modification microscopique accompagnée d'une variation de l'absorption optique. Cette dernière augmente brusquement en même temps que le liquide paraît beaucoup plus louche. Cet accroissement de l'absorption auquel correspond une diminution brusque de I/I_0 est sans doute liée à un accroissement rapide du diamètre des grains par adsorption des petits grains sur les plus gros, ce n'est sans doute

que lorsque les gros grains s'agglutinent entre eux que l'effet macroscopique apparaît.

C'est ce maximum d'adsorption qui a été pris comme critère de l'agglutination.

35. *Actions des différents ions.* — Les différences du mastic et de la gomme-gutte au point de vue de l'agglutination sont indiquées dans le tableau suivant :

Température 20°		
	Mastic	
SO ⁴ H ²	0,00092	× N
HCl	0,0018	× N
Al, La	0,00012	× N
Mg, Ba	0,008	× N
Na, K	0,08	× N
Température 20°		
	Gomme-gutte	
SO ⁴ H ²	0,005	× N
HCl	0,0082	× N
Al, La	0,0002	× N
Ba, Mg	0,01	× N
Na, K	0,1	× N

Si l'on étudie les courbes qui indiquent la variation de la mobilité des grains de mastic avec la concentration des électrolytes, on voit que l'agglutination se produit toujours pour une même valeur de cette mobilité la concentration correspond au point de courbure maximum de la courbe. Ce qui signifie qu'il existe une charge critique au-dessous de laquelle la stabilité de la suspension est détruite, ce qui correspond au mécanisme de l'agglutination qui a été exposé plus haut. Le même résultat s'observe avec la gomme-gutte.

36. *Influences de la lumière sur l'agglutination.* — Les résultats précédents sur l'influence de la lumière conduisaient à penser que les radiations de courtes longueurs d'onde et de grandes longueurs d'onde devaient se manifes-

ter par des actions antagonistes. C'est en effet ce que l'expérience permet de vérifier. Les radiations rouges retardent l'agglutination tandis que les radiations bleues l'accélèrent. Le tableau suivant met en évidence ce résultat :

Mastic

A 15° :

$\text{SO}^4\text{H}^2 : \text{N} \times 0,00092$		
Radiations bleues	Témoin	Radiations rouges
Agglutination en 5 minutes.	en 10 min.	Rien au bout de 15 m.

A 13°5 :

$\text{SO}^4\text{H}^2 : \text{N} \times 0,00194$

Bleu	Témoin	Rouge
3 minutes.	6 minutes.	8 minutes.
$\text{SO}^4\text{H}^2 : \text{N} \times 0,00138$		
5 minutes.	9 minutes.	15 minutes.
$\text{SO}^4\text{H}^2 : \text{N} \times 0,00092$	$T = 13^0$	
Bleu	Témoin	Rouge
7 minutes.	15 minutes.	plus de 30 minutes.
$\text{SO}^4\text{H}^2 : \text{N} \times 0,00062$		
20 minutes.	35 minutes.	7 heures.

Les mêmes résultats ont été observés avec la gomme-gutte.

Conclusions.

Les expériences précédentes montrent que la lumière agit sur l'adsorption des ions ; les radiations du spectre visible, suivant leur longueur d'onde, se manifestent par des effets différents. Les rayons bleus augmentent par rapport aux témoins l'intensité de l'adsorption, tandis que les rayons rouges, au contraire, la diminuent ; les radiations sont d'autant plus actives qu'elles sont voisines des extrémités du spectre

visible ; les radiations intermédiaires (jaunes) paraissent inactives. Si on rapproche ces résultats de ceux auxquels conduit la spectrophotométrie de la gomme-gutte et du mastic, on constate que les radiations actives sont précisément celles qui sont le plus absorbées par ces substances.

Il est difficile de trouver le mécanisme suivant lequel la lumière agit ; cependant, on peut penser, comme cela a déjà été indiqué précédemment que par suite d'une modification des états stationnaires des électrons périphériques, la cohésion puisse être augmentée ou diminuée suivant la fréquence de la radiation excitatrice.

On peut enfin rapprocher ces résultats des considérations exprimées par MM. Berthelot et J. Duclaux, relatives à l'analogie entre un rayonnement de petite longueur d'onde et une température élevée suivant laquelle cette dernière doit intervenir dans un sens analogue à celui des rayonnements à fréquences élevées. C'est bien, en effet, ce que les expériences ont montré.

XIII. — Applications à la biologie.

Si les résultats obtenus dans les expériences précédentes sont susceptibles de généralisation, la lumière se manifesterait sur les suspensions et sur les solutions colloïdales par des actions antagonistes : les radiations de petites longueurs d'onde détruiraient leur stabilité, les radiations de grandes longueurs d'onde l'augmenteraient au contraire.

S'il en était ainsi pour tous les colloïdes on pourrait facilement expliquer les phénomènes relatifs à l'action des radiations sur les tissus ou sur les cellules vivantes. Le protoplasme dont la structure micellaire ne fait plus aucun doute a son existence liée à la stabilité des micelles qui le constituent. Tout agent intervenant sur cette stabilité pour la diminuer, doit agir profondément sur l'activité de ce protoplasme. Cette action peut aller jusqu'à la destruction totale de son activité si la modification produite sur le mécanisme des forces de cohésion va jusqu'à la coagulation de ce protoplasme.

L'action de la lumière sur le protoplasme cellulaire est particulièrement caractérisée pour les fréquences élevées du rayonnement, les rayons ultra-violets sont en effet très actifs et doivent le coaguler énergiquement, ce qui est conforme à la généralisation proposée.

Il n'est pas sans intérêt de remarquer que là encore l'action des radiations de petites longueurs d'onde est équivalente à celle d'une température élevée.

Dans le domaine de la biologie végétale, l'application de ces considérations est encore plus étendue. Comme Leclerc du Sablon ⁽¹⁾ l'a montré, les grandes fonctions de la vie végétale sont très vraisemblablement liées à des processus osmotiques.

(1) LECLERC DU SABLON. *Le rôle de l'osmose en Biologie*, Flammarion.

L'intensité de ces échanges entre les diverses cellules serait fonction du degré de perméabilité du protoplasme.

Or, l'action de la lumière sur ce facteur a été mise en évidence par de nombreuses expériences; Lepeschkin ⁽¹⁾ par exemple a montré que la lumière favorisait l'exosmose à travers les renflements de feuilles de haricots; la perméabilité du protoplasme serait donc augmentée. De même on constate que les feuilles d'*Elodea* exposées au soleil et plongées dans une solution très étendue d'éosine se colorent très fortement en rouge tandis que des feuilles analogues placées à la même température mais dans l'obscurité restent complètement incolores; le protoplasme de la cellule végétale réagit donc vis-à-vis de la lumière en devenant plus perméable. Ces faits s'accordent parfaitement avec les résultats relatifs à l'action de la lumière sur les suspensions, si on les extrapole, en effet, aux micelles protoplasmiques, le degré de dispersion de ces dernières, c'est-à-dire la perméabilité du protoplasme doit être augmentée par les radiations de grandes longueurs d'onde. Il n'est donc pas étonnant en raison de la répartition de l'énergie dans le spectre que la lumière solaire produise le même effet.

D'autres fonctions végétales que l'absorption présentent des phénomènes analogues; la transpiration par exemple est fonction du rayonnement auquel la plante est soumise. Wiesner ⁽²⁾ a étudié l'influence de la lumière sur la transpiration des plantes à chlorophylle et des plantes sans chlorophylle, il a montré que cette substance ne jouait pas un rôle essentiel dans le phénomène, et qu'il était même possible de trouver des plantes sans chlorophylle dont la transpiration fut plus sensible à la lumière que celle des premières. Dans tous les cas, la lumière augmente la quantité d'eau transpirée par la plante. Si l'intensité de la transpiration est liée à

(1) LEPESCHKIN *Beihefte* 2. *Botan. Central b.*, t. XXIV, 1909.

(2) WIESNER. *Ann. sc. nat. Bot.*, 6^e série, t. IV, 1877.

la perméabilité protoplasmique il n'est plus difficile de comprendre la manière dont la lumière agit puisque on peut s'expliquer comment elle modifie le dernier facteur.

Il semble donc que l'extrapolation aux micelles protoplasmiques des résultats obtenus avec les suspensions puissent permettre d'expliquer un certain nombre de faits relatifs à l'action de la lumière sur les phénomènes biologiques.

Résumé.

Ces recherches ont montré que la lumière avait une action sur le processus d'évolution des suspensions de soufre obtenues soit par voie physique soit par voie chimique, ainsi que sur l'équilibre d'adsorption de différents ions H , La^{+++} , Al^{+++} , Ba^{++} , Mg^{++} , Na^+ , Ka^+ par des grains de gomme-gutte et de mastic.

L'évolution des suspensions de soufre a été étudiée en suivant dans le temps ses différentes propriétés physiques : absorption optique, conductivité, diamètre et mobilité des grains.

L'étude de l'adsorption des ions par des grains de mastic et de gomme-gutte a été faite en déterminant les mobilités.

Les résultats obtenus ont mis en évidence dans l'étendue du spectre visible deux groupes de radiations exerçant des actions antagonistes.

Le grossissement des grains de soufre est plus rapide en lumière violette qu'à l'obscurité et plus rapide à l'obscurité qu'en lumière rouge.

Les radiations de petites longueurs d'onde augmentent l'intensité de l'adsorption des ions par des grains de mastic ou de gomme-gutte tandis que les radiations de grandes longueurs d'onde la diminuent.

Entre ces deux groupes de radiation existent des radiations inactives ; des mesures d'absorption ont montré dans tous les cas que ces dernières étaient précisément celles pour lesquelles la substance considérée présentait un minimum d'absorption.

ERRATA

Page 6, note (1) :

Lire : Lord Rayleigh $\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{\lambda d^6}{\lambda^4}}$

au lieu de : Lord Rayleigh $\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{\lambda}{\lambda^6}}$

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

Actions de la lumière sur les suspensions de soufre.

	Pages
INTRODUCTION.	1
I. LES SUSPENSIONS DE SOUFRE.	5
1. Choix d'une suspension	5
2. Préparation	6
3. Conditions de stabilité des milieux dispersés	7
4. Précipitation	9
5. Action de la température.	11
6. Solubilité résiduelle	12
II. ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES.	14
7. Absorption	14
8. Dispersion par diffusion intérieure.	14
9. Dispositif d'exposition	17
10. Actions de la lumière sur la variation de n	18
11. Actions de la lumière sur la variation de $\frac{I}{I_0}$	24
III. ÉTUDE MICROSCOPIQUE	25
12. Variation du diamètre.	25
13. Actions de la lumière sur la variation du diamètre	27
IV. VISCOSITÉ.	30
V. ÉTUDE DE LA CONDUCTIVITÉ	31
14. Variation de la conductivité du liquide intergranulaire	31
15. Actions de la lumière sur la variation de conductibilité du liquide intergranulaire	32
VI. ÉTUDE DE LA MOBILITÉ DES GRAINS.	34
16. Méthode.	34
17. Variation de la mobilité	42

	Pages
18. Relation entre la conductibilité du liquide intergranulaire et la mobilité	44
19. Actions de la lumière sur la variation de la mobilité.	45
VII. RÉSUMÉ	47
20. Influence de la concentration des grains	47
21. Influence de la vitesse d'évolution	47
22. Influence de la température	47
VIII. ETUDE DE L'ABSORPTION DU SOUFRE A L'ÉTAT SOLIDE ET A L'ÉTAT DISSOUS	49
IX. APPLICATIONS PHYSICO-CHIMIQUES	52
23. Etude de la transformation Soufre sol. $\rightleftharpoons$ Soufre insol	52
24. Etude de la réaction $2\text{H}^2\text{S} + \text{O}^2 = 2\text{H}^2\text{O} + 2\text{S}$	54
X. CONCLUSIONS	56
25. Interprétation photoélectrique	57
26. Analogie avec la température	59

DEUXIÈME PARTIE

Actions de la lumière sur l'adsorption des ions.

XI. ADSORPTION	61
27. Spectrophotométrie de la gomme-gutte et du mastic	61
28. Etablissement de l'équilibre	63
29. Influence des différents ions	66
30. Actions des radiations	72
31. Influence de la température	78
32. Influence de la concentration des grains	78
33. Instabilité de la modification produite.	78
XII. AGGLUTINATION	79
34. Critérium du phénomène	79
35. Actions des différents ions	80
36. Influences de la lumière	80
37. Conclusions.	81
XIII. APPLICATIONS DE LA BIOLOGIE.	83
RÉSUMÉ	86

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'ISOTOPIE

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 12 mai 1922.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.



